



# LEVANTAMENTO GEOQUÍMICO MULTIELEMENTAR DO ESTADO DO PARANÁ

## GEOQUÍMICA DE SOLO

HORIZONTE B

## RELATÓRIO FINAL DE PROJETO







#### Catalogação na fonte

MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A.

Geoquímica de solo - Horizonte B: Relatório final de projeto. Curitiba: Mineropar, 2005.

2 v.

1. Geoquímica. 2. Solos – Horizonte B – Paraná. I Licht, O B. II. Plawiak, R. A. B. III. Título

CDU 550.4:631.4 (816.2)

Direitos reservados à Mineropar. É permitida a reprodução desde que citada a fonte.

> Rua Máximo João Kopp, 274 Santa Cândida - Curitiba - Paraná CEP 80531-970 (41) 351 6900 http://www.pr.gov.br/mineropar e-mail: minerais@pr.gov.br





#### Governo do Estado

Roberto Requião de Mello e Silva Governador

Secretaria de Estado da Indústria, do Comércio e Assuntos do MERCOSUL

> Luiz Guilherme Gomes Mussi Secretário

Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR

**Eduardo Salamuni** Diretor Presidente

Rogério da Silva Felipe Diretor Técnico

Manoel Collares Chaves Neto Diretor Administrativo-Financeiro





## **COORDENAÇÃO GERAL**

Geól. Dr. Otavio Augusto Boni Licht

#### **ELABORAÇÃO**

Geól. Dr. Otavio Augusto Boni Licht Acad. Geol. Rafael André Belotto Plawiak

## **PARTICIPAÇÃO**

Geól. Diclécio Falcade

Geól. Esp. Edir Edemir Arioli

Geól. MSc. Luciano Cordeiro de Loyola

Geól. MSc. Sérgio Maurus Ribas

Eng. Agrôn. Deomar Marcos Fracasso (EMATER/PR)

Técnico em Mineração Clóvis Roberto da Fonseca

Técnico em Geologia Roberto Santiago

Técnico em Mineração Antônio Perdoná Alano

José Eurides Langner

Manoel de Cristo

Genésio Queiróz

Amilton de Lara

Antonio Mariano Brito Neto

#### **COLABORAÇÃO**

Prof. Dr. Xie Xuejing (IGGE, R.P. China)

Prof. Dr. Francisco José Fonseca Ferreira (UFPR)

Químico Dr. Mario Miyazawa (IAPAR)

Eng. Agrôn. Dr. Renato Antônio Dedecek (EMBRAPA

Florestas)





"Some have said that geochemistry can be predicted from a good geological map, so what is the use of geochemical information at same scale? The answer is that, at best, a geological map provides an approximation of the distribution of the major elements. It is of uncertain reliability for minor elements and conjectural as a guide to trace elements. (...)

Geochemistry is not necessarily synonimous with laboratory analysis and solution chemistry: airborne gamma ray spectrometry is also a geochemical mapping tool."

("Alguns já disseram que a geoquímica pode ser predita a partir de um bom mapa geológico; assim, qual seria o uso da informação geoquímica na mesma escala? A resposta é que, no máximo, um mapa geológico fornece uma aproximação da distribuição dos elementos maiores. Não possui confiabilidade para os elementos menores e é apenas conjectural como referência para os elementos-traço. (...) Geoquímica não é necessariamente um sinônimo de análise laboratorial e química analítica: gamaespectrometria aérea também é uma ferramenta de mapeamento geoquímico.")

Arthur Darnley (1995)

| Apresentação





## Apresentação

O conhecimento da ciência geológica tem servido, cada vez mais, aos propósitos humanos como fonte de obtenção de recursos para seu desenvolvimento, bem como para o planejamento da ocupação territorial. Desta forma, ao longo das duas últimas décadas, novos métodos de investigação, novas ferramentas, bem como a otimização de antigas práticas, têm sofisticado a análise de parâmetros geológicos da natureza a ponto de se permitir o entendimento das questões mais complexas.

A análise geoquímica é uma destas ferramentas, que têm servido para a busca de informações, até há pouco tempo, difíceis de serem obtidas. Classicamente a geoquímica tem sido usada para a prospecção mineral com bastante sucesso e atualmente o método vem sendo empregado para a solução de questões ambientais, quais sejam a composição química das águas e dos solos, para percepção de anomalias naturais e/ou antrópicas.

Esta inovação tem um reflexo muito grande nas questões da produtividade agrícola, na saúde animal e principalmente na saúde humana, visto que determinadas patologias de caráter endêmico podem ser ocasionadas pelo excesso ou pela ausência de determinados elementos e/ou compostos químicos no solo ocupado pelo ser humano. Ela está inserida em um campo relativamente novo da geologia, denominada de geomedicina, e requer, amiúde, informações precisas da geoquímica.

Assim sendo, o presente trabalho, realizado pela MINEROPAR no âmbito de suas atribuições como Serviço Geológico do Paraná, tem aplicação imediata em inúmeros campos do conhecimento humano. É um trabalho de fôlego, que consumiu muita atividade de campo, laboratorial e de análise intelectual.

O projeto foi concebido e executado segundo os critérios e padrões do Mapeamento Geoquímico Internacional, estabelecidos pelo *Working Group on Global Geochemical Baselines* da IUGS (*International Union of Geologial Sciences*) e da IAGC (*International Association of Geochemistry and Cosmochemistry*). A sua execução foi tornada possível pela cooperação desenvolvida entre a MINEROPAR e outras instituições, principalmente o IAPAR (Instituto Agronômico do Paraná), a UFPR (Universidade Federal do Paraná) e o IGGE (Instituto de Exploração Geofísica e Geoquímica), situado na cidade de Langfang, província de Hebei, na República Popular da China.

Os seus resultados contribuirão para o enriquecimento da base de dados do PEGAGEM (Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica).

Neste contexto, os resultados do Projeto Geoquímica de Solos complementam a primeira fase denominada de Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade, e são apresentados à comunidade como mais uma contribuição do Governo do Estado do Paraná, por meio da MINEROPAR, para o aumento do conhecimento do território pela população que o ocupa.

Eduardo Salamuni Diretor Presidente

Sumário

## Sumário

INTRODUÇAOOs métodos geoquímicos na investigação ambiental	
OBJETIVOS	25 27
Objetivos específicos	27
CONCEPÇÃO DO PROJETO	29
REALIZAÇÕES ATINGIDAS	33
USO DOS DADOS	37
ENTIDADES PARTICIPANTES	41
CARACTERIZAÇÃO DO ESTADO DO PARANÁLocalizaçãoLocalização	45 47
Clima	47
Hidrografia	47
Geologia e relevo	48
Fauna e flora	50 50
A presença do homem	51
Atividade econômica	52
TRABALHOS ANTERIORES	53
MATERIAIS E MÉTODOS	57
Coleta das amostras	59
Planejamento	59
Procedimentos de campo	59
Dados físicos e financeiros	59
Metodologia analítica	60
Preparação das amostras	60
Preparação para análise química	61
Composição das 43 amostras GGRN	61
Procedimentos analíticos nas amostras originais	62
Gamaespectrometria	62
Susceptibilidade magnética	62
Parâmetros de química agrícola	63
Controle da qualidade analítica	64
Amostras de controle	64
Procedimentos analíticos nas amostras GGRN	65
Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF)	65
Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS)	65
Espectrometria de Plasma Induzido - ICP-MS/OES	65
Espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio (CV-AFS)	66
Eletrodo de Ion Seletivo (EIS) para determinação de F	66
Espectrografia de Emissão (ES) para determinação de B e Sn	67
Controle de qualidade	67
Constituição da base de dados	68
Os compartimentos geológico-geomorfológicos	68
Tipos de solos	68 69
Uso do solo	68 60

Resolução espacial da matriz de dados	
Conversão de dados vetoriais (polígonos) para a matriz raster	
Análise dos dados	
Sumários estatísticos	
Apresentação gráfica dos dados	
Unidades de medida	71
RESULTADOS OBTIDOS	73
Caracterização dos parâmetros analisados	
As variáveis analisadas em relação à média global	
Categorização segundo a abundância absoluta	
Caracterização geoquímica dos compartimentos geológico-geomorfológicos	
Caracterização geoquímica dos tipos de solo	
Caracterização geoquímica do uso do solo	
Caracterização de algumas áreas de risco geoquímico ambiental e sanitário	
Caracterização geoquímica de algumas áreas de interesse exploratório	
ACIDEZ	
pH	09
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	91
Acidez potencial (H <sup>+</sup> + Al <sup>3+</sup> )	0.
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	91
ALUMÍNIO (AI)	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	95
Al	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	96
Al <sub>trocável</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	96
ANTIMÔNIO (Sb)	
Características geoquímicas	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
ARSÊNIO (As)	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
BÁRIO (Ba)	105
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
BERÍLIO (Be)	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoguímico	111

BISMUTO (Bi)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	115
BORO (B)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	119
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	119
B <sub>extraível</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	120
BROMO (Br)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	123
CÁDMIO (Cd)	125
Características geoquímicas	127
Fontes naturais	127
Fontes artificiais e uso	127
Toxidez e a importância na nutrição	127
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	127
CÁLCIO (Ca)	129
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	132
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	102
Ca <sub>assimilável</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
CARBONO (C)	
Características geoquímicas	
Fontes naturaisFontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	135
C <sub>orgânico</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	136
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	136
CÉRIO (Ce)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
CÉSIO (Cs)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	143

Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
CHUMBO (Pb)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
,	
CLORO (CI)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
COBALTO (Co)	
Características geoquímicas	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
,	
COBRE (Cu)	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Cu	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	160
Cu <sub>extraível</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	160
CONTAGEM TOTAL	
Valores de referência e diferenciações do fundo radiométrico	
·	
CROMO (Cr)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
DISPRÓSIO (Dy)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	171
ENXOFRE (S)	173
Características geoquímicas	175
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	175
S Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	175
	1/5
S <sub>extraível</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	176
ÉRBIO (Er)	177
Características geoguímicas	170

Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
ESCÂNDIO (Sc)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 183
ESTANHO (Sn)	. 185
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 188
ESTRÔNCIO (Sr)	189
Características geoquímicas	. 191
Fontes naturais	. 191
Fontes artificiais e usos	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 192
EURÓPIO (Eu)	. 193
Características geoquímicas	
Fontes naturais	. 195
Fontes artificiais e uso	. 195
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 195
FERRO (Fe)	. 197
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	. 199
Toxidez e a importância na nutrição	200
$Fe_2O_3$	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	200
Fe <sub>extraivel</sub>	
	000
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 200
FLÚOR (F)	203
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 205
FÓSFORO (P)	207
Características geoquímicas	209
Fontes naturais	. 209
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutriçãoP	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 209
	210
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
GADOLÍNIO (Gd)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	. 213 213
Fontes artificiais e uso	717

Toxidez e a importância na nutrição	
GÁLIO (Ga)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	217
GERMÂNIO (Ge)	219
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
,	
HÁFNIO (Hf)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	225
HÓLMIO (Ho)	227
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
ÍNDIO (In)	231
Características geoquímicas	233
Fontes naturais	233
Fontes artificiais e uso	233
Toxidez e a importância na nutrição	233
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	233
IODO (I)	235
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
ITÉRBIO (Yb)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	241
ÍTRIO (Y)	243
Características geoquímicas	245
Fontes naturais	245
Fontes artificiais e uso	245
Toxidez e a importância na nutrição	245
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	245
LANTÂNIO (La)	2/17
	247
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
	249

LITIO (Li)	
Características geoquímicas	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
LUTÉCIO (Lu)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 25/
MAGNÉSIO (Mg)	
Características geoquímicas	. 261
Fontes naturais	. 261
Fontes artificiais e uso	. 261
Toxidez e a importância na nutrição	. 261
MgO	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 261
Mg <sub>assimillável</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	262
MANGANÊS (Mn)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	. 265
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	. 266
Mn	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 266
Mn <sub>extraivel</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 267
MERCÚRIO (Hg)	. 269
MERCÚRIO (Hg)	. 269 . 271
MERCÚRIO (Hg)	. 269 . 271 . 271
MERCÚRIO (Hg)	. 269 . 271 . 271
MERCÚRIO (Hg)	. 269 . 271 . 271 . 271 . 272
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 269 . 271 . 271 . 271 . 272
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo)	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 273
MERCÚRIO (Hg)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo)  Características geoquímicas	. 269 . 271 . 271 . 271 . 272 . 272 . 273
MERCÚRIO (Hg)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo)  Características geoquímicas  Fontes naturais	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 273 . 275
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 273 . 275 . 275
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 273 . 275 . 275 . 275
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 273 . 275 . 275 . 275
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 273 . 275 . 275 . 275
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 273 . 275 . 275 . 276 . 276
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd)	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 275 . 276 . 277
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 276 . 276
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes naturais Fontes naturais Fontes naturais	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 277 . 279 . 279
MERCÚRIO (Hg)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  NEODÍMIO (Nd)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes naturais  Fontes naturais  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 276 . 279 . 279 . 279
MERCÚRIO (Hg)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  NEODÍMIO (Nd)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  NEODÍMIO (Nd)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 277 . 279 . 279 . 279
MERCÚRIO (Hg)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  NEODÍMIO (Nd)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  NEODÍMIO (Nd)  Características geoquímicas  Fontes naturais  Fontes artificiais e uso  Toxidez e a importância na nutrição  Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  NIÓBIO (Nb)	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 277 . 279 . 279 . 279 . 279 . 279
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NIÓBIO (Nb) Características geoquímicas	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 277 . 279 . 279 . 279 . 279 . 279
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico  MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NIÓBIO (Nb) Características geoquímicas Fontes naturais	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 279 . 279 . 279 . 279 . 279 . 279 . 281 . 283
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NIÓBIO (Nb) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes naturais Fontes naturais Fontes naturais	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 276 . 279 . 279 . 279 . 279 . 283 . 283 . 283
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NIÓBIO (Nb) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes naturais Fontes naturais Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição	. 269 . 271 . 271 . 272 . 273 . 275 . 275 . 275 . 276 . 276 . 279 . 279 . 279 . 279 . 283 . 283 . 283 . 283
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes ratificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NIÓBIO (Nb) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 277 . 279 . 279 . 279 . 279 . 279 . 283 . 283 . 283
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Walores de referência e diferenciações do fundo geoquímico MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes naturais Fontes naturais Fontes naturais Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NIÓBIO (Nb) Características geoquímicas Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NIÓBIO (Nb) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 277 . 279 . 279 . 279 . 279 . 281 . 283 . 283 . 283
MERCÚRIO (Hg) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico MOLIBDÊNIO (Mo) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NEODÍMIO (Nd) Características geoquímicas Fontes ratificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico NIÓBIO (Nb) Características geoquímicas Fontes naturais Fontes naturais Fontes artificiais e uso Toxidez e a importância na nutrição Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 269 . 271 . 271 . 272 . 272 . 275 . 275 . 275 . 276 . 277 . 279 . 279 . 279 . 279 . 281 . 283 . 283 . 283

Fontes artificiais e uso	_
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	288
NITROGÊNIO (N)	289
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
,	
OURO (Au)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	295
PALÁDIO (Pd)	297
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
PLATINA (Pt)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	303
Toxidez e a importância na nutrição	303
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	303
POTÁSSIO (K)	205
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutricão	
K <sub>2</sub> 0	307
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	308
K <sub>assimilável</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	308
K	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	308
PRASEODÍMIO (Pr)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
PRATA (Ag)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	317
RUBÍDIO (Rb)	319
Características geoquímicas	321
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	321
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoguímico	321

SAMARIO (Sm)	
Características geoquímicasFontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
· ·	
SATURAÇÃO DE BASES (V%)	
SELÊNIO (Se)	
Características geoquímicas	
Fontes naturaisFontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
SILÍCIO (Si)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
SiO <sub>2</sub>	337
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	337
SÓDIO (Na)	339
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	341
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	341
SOMA DAS BASES TROCÁVEIS (S)	
SOMA DAS CARGAS POSITIVAS TROCÁVEIS (T)	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA	
Valores de referência e diferenciações do fundo magnético	
TÁLIO (TI)	
Características geoquímicas	
Fontes naturaisFontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
TÂNTALO (Ta)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
TÉRBIO (Tb)	363
Características geoquímicas	365
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
TITÂNIO (Ti)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	369

Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 369
TÓRIO (Th)	. 371
Características geoquímicas	. 373
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	. 374
Th	07.4
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 374
eTh	274
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
TÚLIO (Tm)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
TUNGSTÊNIO (W)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
URÂNIO (U)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	. 380
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	226
eU	300
Valores de referência e diferenciações do fundo radiométrico	. 386
VANÁDIO (V)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
ZINCO (Zn)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Zn	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	. 394
Zn <sub>extraível</sub>	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	394
ZIRCÔNIO (Zr)	
Características geoquímicas	
Fontes naturais	
Fontes artificiais e uso	
Toxidez e a importância na nutrição	
Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico	
CONCLUSÕES	
REFERÊNCIAS	. 403

Introdução

## Introdução

A proteção dos solos é um grande desafio. Não bastam apenas as ações de proteção de mananciais, terraceamento e manejo sustentável, que visam reduzir as perdas de material fértil e agressões pelo uso dos agroquímicos de diversas naturezas, origens e aplicações. O estabelecimento de níveis de referência e da distribuição geográfica dos elementos químicos nos solos é uma necessidade urgente tanto em ambientes praticamente virgens, quanto naqueles que já sofreram o impacto da ação do homem.

A caracterização dos solos do Estado do Paraná contida no presente relatório é importante, pois apesar de sua história ser baseada na atividade agrícola, essa é relativamente recente, o que permite estabelecer níveis de referência que praticamente refletem a condição original.

Desde a institucionalização do Sistema de Informações Geoquímicas do Paraná – SIGEP pelo Governo do Estado do Paraná (Decreto Estadual nº 4088 de 5 de outubro de 1994), a Minerais do Paraná S.A. – MINEROPAR tem coordenado e executado projetos que visam apresentar à sociedade a distribuição dos elementos químicos no território paranaense.

Os resultados do presente projeto têm múltiplas aplicações em estudos de fertilidade agrícola, saúde pública, cartografia de solos, cartografia geológica e exploração mineral.

### Os métodos geoquímicos na investigação ambiental

Os métodos de investigação geoquímica do ambiente superficial são úteis a diversas áreas do conhecimento e da atividade econômica. Fundamentam-se na determinação dos teores dos elementos químicos em amostras de sedimentos ativos de drenagem, água, solo, rocha, espécies vegetais e emanações gasosas de origem natural ou artificial. O conhecimento da distribuição geográfica dos elementos químicos e a delimitação de regiões onde haja abundância ou escassez podem ser utilizados como indicadores ou rastreadores de:

- Variações naturais no quimismo das litologias, da cobertura de solo, da rede hidrográfica superficial e até mesmo da biota;
  - Focos de poluição industrial, agrícola e doméstica em ambientes rurais e urbanos;
- Extensão da pluma de contaminação das fontes de poluição sobre as águas superficiais e de subsuperfície;
  - Regiões de risco à saúde humana e animal;
  - Jazidas minerais.

Os resultados obtidos com o Levantamento Multielementar de Baixa Densidade do Paraná (coleta e análise multielementar de amostras de água e de sedimentos ativos de drenagem) bem demonstram essa importância.

O projeto, objeto do presente relatório, foi concebido de modo que seus produtos possam ter usos diversificados. Assim, as variáveis físicas e químicas, cada qual determinadas em laboratórios especializados com técnicas padronizadas, constituem hoje uma robusta base de dados que servirá de referência para estudos relacionados aos solos do Paraná. Foram determinados elementos considerados como macro e micro nutrientes para a agricultura, pecuária e para a saúde dos seres humanos, com técnicas de laboratórios padronizadas.

A importância e o uso multidisciplinar dos dados e dos mapas geoquímicos foi bem salientada por vários autores, entre os quais Appleton e Ridgway (1992) "Mapas geoquímicos regionais mostrando a distribuição dos elementos-traço à superfície, indicam: (1) os níveis naturais de elementos químicos no ambiente, fornecendo informações sobre sua distribuição e dispersão; (2) poluição por mineração, fundição e outras atividades; (3) áreas com deficiências ou excessos de elementos-traço que podem prejudicar a saúde humana e dos animais.

A importância do monitoramento da degradação ambiental causada pela poluição da terra, ar e águas, por atividades tais como mineração ou aplicação de pesticidas tem sido reconhecida por muitas agências de desenvolvimento.

A poluição ambiental é agora motivo de preocupação internacional, já que em muitos países em desenvolvimento não existem dados confiáveis sobre os níveis de referência de metais no ambiente. Sem esses dados, planejadores e outras autoridades governamentais não podem identificar e monitorar alterações químicas no ambiente que têm implicações na saúde de homens e animais.

Existe uma urgente necessidade de aumentar a abrangência de estudos multi-disciplinares no campo da geoquímica aplicada para ilustrar o uso dos dados geoquímicos regionais, no sentido de predizer riscos e respostas biológicas adversas em humanos ou seus produtos agrícolas, incluindo culturas diretamente comestíveis ou em rebanhos". Objetivos

## **Objetivos**

#### Objetivo geral

Subsidiar as ações governamentais com informações quantitativas para o planejamento e a execução de projetos voltados ao conhecimento do solo e do subsolo, do desenvolvimento dos agronegócios, do controle e da recuperação do meio ambiente, da qualidade dos mananciais e da ocupação e uso do território paranaense.

### Objetivos específicos

Para atingir o objetivo acima, o projeto visou os seguintes objetivos específicos:

Organizar uma base de dados geoquímicos do horizonte B dos solos do Estado do Paraná coletados de forma sistemática e acessível a qualquer usuário.

Disponibilizar dados quantitativos para que os órgãos de governo com atribuições de planejamento, fiscalização e monitoramento do uso do meio físico otimizem e racionalizem suas atividades.

Elaborar e disponibilizar relatórios, boletins de dados e mapas geoquímicos que permitam aos diferentes setores da comunidade utilizá-los para seus interesses específicos.

Concepção do projeto

## Concepção do projeto

O Projeto Geoquímica de Solos – Horizonte B foi concebido segundo os pressupostos estabelecidos pelo Sistema de Informações Geoquímicas do Estado do Paraná - SIGEP, instituído pelo Decreto Estadual nº 4088/1994 e pela Câmara Técnica de Integração de Dados Geoquímicos do Paraná, implantada pelo Decreto Estadual nº 4389/1994. Da mesma forma, o projeto foi concebido segundo os critérios e padrões do Mapeamento Geoquímico Internacional, estabelecidos pelo Projetos IGCP 259 e 360, patrocinados pelas seguintes organizações: UNESCO (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization), IUGS (International Union of Geological Sciences), IAGC (International Association of Geochemistry and Cosmochemistry), AEG (Association of Exploration Geochemists), IAEA (International Atomic Energy Agency) e The Royal Society.

A fase 2 do Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná, denominada Projeto Geoquímica de Solos - Horizonte B, foi desenvolvida a partir de reuniões e troca de informações com representantes das entidades participantes e da comunidade acadêmica visando a avaliação das informações básicas disponíveis, discussão dos métodos de trabalho, definição de responsabilidades imediatas e início das atividades.

A concepção do plano amostral (distribuição das amostras) foi obtida de Shacklette e Boerngen (1984 citado por Gustavsson *et al*, 2001), que realizaram levantamento semelhante em todo território dos Estados Unidos da América, e de Darnley *et al* (1995), que estabeleceram os procedimentos para levantamentos geoquímicos multielementares em escala global para os propósitos do International Geological Correlation Programme, projetos IGCP 259 (International Geochemical Mapping) e IGCP 360 (Global Geochemical Baselines).

O projeto foi concebido de forma a fornecer uma complexa base de dados químicos, físicos e mineralógicos que possibilitasse caracterizar o meio físico como subsídio para estudos e investigações de variadas finalidades no território paranaense.

Essa caracterização seria feita por meio de tabelas e dos mapas de distribuição das variáveis analisadas em todo território paranaense, podendo ser utilizados como referência para estudos das mais variadas disciplinas e usos.

Os objetivos imediatos do projeto foram alcançados com a geração dos seguintes produtos:

- Base de dados geoquímicos com os teores de 96 elementos ou compostos e parâmetros físicos do horizonte B dos solos do Estado do Paraná;
  - Mapas de distribuição desses parâmetros;
- O presente Relatório Final do Projeto em dois volumes. O Volume 1, com a descrição dos métodos de pesquisa utilizados, a descrição das características das variáveis analisadas e os resultados obtidos com o tratamento e interpretação dos dados acumulados em campo, escritório e laboratório. O Volume 2 engloba mapas, fotografias, figuras, gráficos e tabelas.

Realizações atingidas

# Realizações atingidas

O levantamento geoquímico do horizonte B dos solos do Estado do Paraná produziu a mais completa e sistemática base de dados geoquímicos, acessível aos usuários com responsabilidades na gestão ambiental e territorial, no desenvolvimento econômico e na melhoria das condições de vida da população paranaense. Uma conseqüência importante do projeto é a consolidação da capacitação técnica existente na MINEROPAR e outras entidades participantes, assimilando métodos e procedimentos de pesquisa atualizados e podendo repassálos a outras instituições públicas e privadas.

Uso dos dados

# Uso dos dados

A execução do presente projeto, no âmbito do desenvolvimento sócio-econômico e da gestão ambiental e territorial do Paraná, coloca à disposição de organismos estatais e privados e da comunidade os dados obtidos com as seguintes possibilidades de uso na gestão e no monitoramento ambiental:

- Identificação de zonas de contaminação da água, do solo e das pastagens, nas regiões de atividade agropecuária;
- Identificação das carências e necessidades de suplementação de minerais nos solos e produtos agrícolas;
- Localização das fontes naturais de determinadas endemias, auxiliando no seu diagnóstico e tratamento;
- Localização de áreas de contaminação de solo por fontes industriais, urbanas e agrícolas, inclusive áreas de contaminação de aqüíferos;
- Novas oportunidades de investimento em mineração pela geração de alvos de prospecção, principalmente para minerais industriais, associados aos processos pedogênicos;
- Melhoria dos objetivos e resultados do planejamento territorial, tanto regional quanto localmente, pela exploração racional das vocações naturais do ambiente;
- Estabelecimento de áreas de risco geoquímico com restrições para a ocupação humana;
- Capacitação dos órgãos de planejamento e fiscalização ambiental com dados de referência geoquímica para medir a real grandeza dos impactos da atividade econômica.

Entidades participantes

# Entidades participantes

A Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR, entidade gestora do SIGEP, foi a coordenadora geral do projeto. Atuou na gestão geral, no planejamento e execução de amostragem, preparação das amostras para análise química, constituição da base de dados, tratamento e cartografia geoquímica, elaboração e impressão do relatório final.

O *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration* – IGGE, localizado na cidade de Langfang, Província de Hebei, República Popular da China, laboratório de referência dos Projetos IGCP 259 e 360, participou como parceiro executando análises químicas multielementares.

O Laboratório de Pesquisas em Geofísica Aplicada – LPGA, da Universidade Federal do Paraná - UFPR, participou como parceiro cedendo os equipamentos e supervisionando as determinações de eU, eTh, K e a contagem total com gamaespectrômetro e de susceptibilidade magnética.

O Instituto Agronômico do Paraná – IAPAR participou como parceiro na execução de análises de fertilidade no Laboratório de Análise de Solos e Tecidos Vegetais, localizado na cidade de Londrina, Paraná.

Caracterização do Estado do Paraná

# Caracterização do Estado do Paraná

Para um melhor entendimento dos dados obtidos com o Projeto Geoquímica de Solos - Horizonte B, do Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná e eventuais relações de causa e efeito com o ambiente natural e o alterado pela atividade humana, é necessário apresentar uma breve caracterização do território paranaense. Nessa caracterização serão abordados aspectos da fisiografia e da sócio-economia, transcritos de Licht (2001c).

# Localização

O Estado do Paraná situa-se na Região Sul do Brasil e ocupa uma superfície de 199.575 km² (ITCF, 1987). Ao Norte, limita-se com o Estado de São Paulo, a Leste com o Oceano Atlântico, ao Sul com o Estado de Santa Catarina, a Sudoeste com a República da Argentina, a Oeste com a República do Paraguai e a Noroeste com o Estado de Mato Grosso do Sul (Figura 1).

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

### Clima

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

ITCF (1987) e Corrêa et al (1994) seguindo a classificação de Köppen, identificaram no Estado do Paraná (Figura 2) os seguintes tipos climáticos:

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

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

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

# Hidrografia

O Paraná contém uma rede hidrográfica densa e perene. O mega divisor de águas é a Serra do Mar, que separa as bacias da Planície Litorânea dos outros compartimentos geomorfológicos do estado. Essa estrutura, associada à tendência geral de caimento de Leste para Oeste, faz com que a maioria dos rios como Iguaçu, Ivaí, Piquiri e Tibagi e seus afluentes tenham esse curso e sejam afluentes diretos ou indiretos do Rio Paraná. As exceções são as bacias Ribeira e Litoral, cujos rios deságuam nas baías de Guaratuba e de Paranaguá ou diretamente no Oceano Atlântico (Figura 3).

A interferência humana na rede hidrográfica é notável pela existência de grandes barragens para geração de energia, como Guaricana e Vossoroca na bacia do Litoral; Capivari na bacia do Ribeira; Foz do Areia, Salto Santiago e Salto Osório na bacia do Iguaçu; Xavantes, Capivara e Rosana na bacia do Paranapanema e Itaipu na bacia do Paraná. Além dessas, há as represas para abastecimento de água, dentre as quais destacam-se as de Piraquara, Iraí, Passaúna e Verde na bacia do Iguacu e de Alagados na bacia do Tibagi.

# Geologia e relevo

O território do Estado do Paraná é caracterizado por um relevo de planaltos sucessivos. De Leste para Oeste, exibe quatro grandes compartimentos: Planície Litorânea, Primeiro, Segundo e Terceiro Planaltos (Maack, 1968) (Figura 4).

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

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

O Primeiro Planalto, ou Planalto de Curitiba, mostra um predomínio de terras altas, com cotas variando entre 800 e 1000 metros. Limita-se a Leste com a Planície Litorânea, a Oeste com a escarpa Devoniana, a Sul-sudoeste desaparece sob a seqüência de rochas sedimentares paleozóicas da bacia do Paraná e a Norte-nordeste tem continuidade no Estado de São Paulo. O Primeiro Planalto é composto por unidades do Proterozóico Inferior (grupo Setuva), como migmatitos e gnaisses, xistos pelíticos, cálcio-xistos e mármores, quartzitos e metabasitos; do Proterozóico Superior (grupo Açungui) como metaconglomerados, metarenitos, quartzitos, filitos, metacalcários e metadolomitos, metabasitos e anfibolitos e lavas e tufos básicos metamorfisados. São conspícuos os corpos anatéxicos de grandes dimensões, graníticos, granitóides alcalinos, granodioríticos, monzoníticos e alasquíticos de idade brasiliana. Do Paleozóico, os ambientes sedimentares da formação Camarinha são representados por siltitos, arenitos e conglomerados, e os vulcano-sedimentares da formação Guaratubinha e do grupo Castro por siltitos, arenitos e conglomerados, andesitos, riolitos macicos e fluidais, ignimbritos, piroclastitos e tufos cineríticos, brechas e aglomerados vulcânicos. A Bacia de Curitiba é preenchida pelos sedimentos clásticos terciários da formação Guabirotuba, representada por cascalhos, areias, arcósios, siltes e argilas.

O Escudo Paranaense, exposto na Serra do Mar e no Primeiro Planalto, compreende a "porcão mais meridional do Cinturão Móvel Ribeira, formado durante o Ciclo Brasiliano, de Cordani e Brito Neves (1982) ou a faixa de dobramentos Apiaí de Hasui et al (1975) da região Sul-sudeste do Brasil" (Soares, 1987). A principal estruturação tectônica obedece a uma tendência Nordeste (Figuras 5 e 6). A feição mais proeminente é a Falha Transcorrente da Lancinha, a qual estão associados eventos de granitogênese e mineralizações importantes a F, Sn, W e Au. É considerado como o compartimento de maiores potencialidades minerais do Estado do Paraná, com ocorrências, jazimentos minerais e minas, incluindo Au em veios de quartzo sulfetados no Povinho de São João (Piekarz, 1992) e em Marquês de Abrantes (Biondi, 1985; Ribas, 1986), Au em níveis de chert na seqüência vulcânica do Grupo Castro (Diógenes Vial, com. pessoal, 1999), depósitos de sulfetos de Pb-Zn-Cu-Ag-Cd em rochas metacarbonáticas na região do Vale do Ribeira (minas do Perau, Panelas, Barrinha, Paqueiro e Rocha) (JICA, 1983; Daitx et al, 1997), mineralizações de Sn-W em rochas graníticas greisenizadas nas bacias dos rios Capivari e Pardo, nas localidades do Paraíso, Cantagalo e Nagib Silva (Fritzons et al, 1985; Licht e Oliveira, 1989), minas e ocorrências de talco em dolomitos em Castro e Itaiacoca (Lima, 1993; Ribas et al, 1999) e fluorita em rochas metacarbonáticas encaixadas como roof pendant no granito Três Córregos em Cerro Azul (Biondi e Felipe, 1984). Na região metropolitana de Curitiba, nos municípios de Almirante Tamandaré, Rio Branco do Sul e Campo Largo, uma intensa atividade mineral está apoiada na explotação de meta-dolomitos proterozóicos, utilizados na produção de corretivos agrícolas e meta-calcários calcíticos proterozóicos, empregados na fabricação de cal e cimento (Oliveira et al, 1999). Na região do Vale do Ribeira ocorrem inúmeros corpos e plugs de rochas alcalinas de dimensões variadas, foiaítos, ijolitos, malignitos, urtitos e fonolitos (Vasconcelos, 1995), por vezes acompanhados de manifestações carbonatíticas, como nos maçicos de Itapirapuã e de Mato Preto, com mineralizações de Fe, F, P e ETR (Silva e Oliveira, 1984). Na borda setentrional da Bacia de Curitiba, na formação Guabirotuba, ocorrem concentrações supérgenas de carbonato de neodímio e lantânio, cimentando arenitos de grão grosso e em gretas de contração dos níveis argilosos (Coutinho, 1955; Fortin, 1989).

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

O Terceiro Planalto ou Planalto de Guarapuava tem a atitude geral de um plano inclinado para Oeste, com altitudes próximas dos 1.200 metros na Serra da Esperança até as margens do Rio Paraná onde predominam altitudes próximas dos 300 metros. O substrato geológico é composto pelo Grupo São Bento, constituído por arenitos conglomeráticos, arenitos e siltitos intercalados em espessos derrames de rochas efusivas básicas a intermediárias com exposições de diferenciados ácidos (dacitos, riodacitos e riolitos) da Bacia do Paraná. A Noroeste, ocorrem os arenitos finos, siltitos e lamitos da Formação Caiuá (Grupo Bauru) de idade cretácica. As ocorrências minerais restringem-se a ametistas, zeólitas

e cobre nativo (Arioli, 1980), na forma de geodos e amígdalas incluídas nas rochas vulcânicas, principalmente na região de Mangueirinha e Laranjeiras do Sul. Diversas fontes termais, às vezes sulfurosas, ocorrem no Terceiro Planalto com aproveitamento econômico na forma de estações balneárias (Licht *et al*, 1999).

Todos esses compartimentos estão cortados por um denso enxame de diques de quimismo básico (diabásios), de direção geral SE-NW, relacionados com o Arco de Ponta Grossa e com o vulcanismo continental, toleiítico e alcalino da Bacia do Paraná (Figura 5).

O arcabouço tectônico do Paraná, definido por magnetometria, é composto por duas direções principais: SE-NW e SW-NE (Zalán *et al,* 1987). São estruturas de grande porte, verdadeiras geosuturas, com reativações sucessivas desde o Arqueano até o Cretáceo. A direção SE-NW dessas linhas de fraqueza crustal, provavelmente de idade arqueana, é representada pela falha de Guaxupé, falha da Jacutinga, zona de falha de Taxaquara e zona de falha da Lancinha-Cubatão com movimentação transcorrente. A direção SW-NE de idade Brasiliana (Proterozóico Superior até o Ordoviciano) é representada pela zona de falha de Guapiara, falha de Santo Anastácio, falha de São Jerônimo – Curiúva, falha do Rio Alonso, zona de falha de Cândido de Abreu – Campo Mourão e lineamento do Piquiri (Figura 6).

#### Solos

Na Planície Litorânea, os solos são principalmente podzólicos e ao "pé dos morros" encontram-se os solos mais férteis do litoral, os hidromórficos (Figura 7).

No Primeiro Planalto os solos mostram um perfil profundo, maturo e fértil. Em alguns locais, o manto de intemperismo pode atingir dezenas de metros com a ocorrência de solos podzólicos e latossolos vermelhos, mas também cambissolos e litossolos (Figura 7).

Os solos do Segundo Planalto apresentam um perfil relativamente raso e de baixa fertilidade, com predomínio dos litossolos, cambissolos, podzols e latossolos, desenvolvidos na sua grande maioria às expensas de rochas sedimentares (Figura 7).

O Terceiro Planalto apresenta solos profundos, desenvolvidos às expensas de rochas vulcânicas básicas e com alta fertilidade. São os latossolos vermelho-escuros, roxos e brunos, a terra roxa estruturada e os podzols vermelho/amarelos. É a região onde está desenvolvida a agropecuária de alta produtividade, apoiada em tecnologia moderna de plantio e conservação do solo (Figura 7).

#### Fauna e flora

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

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

- Matas Pluviais Tropical acompanhando as zonas de clima Tropical Superúmido (Af) e Subtropical Úmido Mesotérmico (Cfa);
- Matas de Araucária, nos Planaltos e na região da Mata Subtropical dos 500 m de altitude, coincidente com a zona de clima Subtropical Úmido Mesotérmico (Cfb);
- Campos Limpos e Campos Cerrados;
- Vegetação das Várzeas e Pântanos,
- Vegetação das Praias, Ilhas, Restingas e Vegetação das Regiões Altas da Serra;
- Vegetação Mangrófila das Orlas das Praias.

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

### A presenca do homem

Na época pré-colombiana o atual território paranaense era ocupado por diversas tribos pertencentes aos ramos tupi, guarani, gê e crên. Entre as diversas tribos ligadas à grande família tupi-guarani, mesmo as tupinizadas ou guaranizadas são citadas os tingüis, os caiguás ou caiuás, os arés, os biturunas, os chiripás, os guapuás, os iratins ou iraitins e os guarapiabas (Michaele, 1969). Em um primeiro momento predominaram os Guarani, num segundo os Kaingáng com uma re-ocupação final pelos Guarani (Rosa, 1999). "Para os Guarani, a terra possui sobretudo um valor simbólico. Ela não é vista tal qual na sociedade nacional como uma propriedade privada, que como outra qualquer pode ser trocada por um equivalente geral e passar às mãos de várias pessoas de acordo com os interesses e com o quantum de poder de compra que cada indivíduo possuir" (Rosa, 1999). Tekoa o termo com significado mais próximo de território, em língua guarani, é traduzido como "o lugar onde é possível realizar o modo de ser guarani." Teko, o "modo de ser", abrange a cultura, as normas, o comportamento, os costumes (Montoya, s.d., citado por Rosa, 1999). Um fato importante é quanto à mobilidade das tribos. Ladeira (1990 citado por Rosa, 1999) salienta que apesar das aldeias guaranis serem fixas em locais específicos, ocorrem deslocamento populacionais entre diferentes aldeias e até a re-ocupação de antigos sítios.

A ocupação do território paranaense pelo colonizador europeu, iniciou-se pelo litoral já no século XVI, a partir da vila de Cananéia, em São Paulo, com expedição enviada por Martim Afonso de Souza em busca de ouro aluvionar (Carneiro, 1962; Martins, 1969). A fundação das cidades de Antonina, Morretes e Paranaguá está relacionada com os garimpos do Pantanal, Panajóias, Limoeiro, Tagaçaba e Serra Negra, entre outros.

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

Ainda no século XVII, a penetração em direção ao Primeiro Planalto foi feita pelos caminhos da Graciosa, de Itupava e do Arraial que, desde o litoral, cruzam a Serra do Mar. A cidade de Curitiba foi originada dos garimpos do Barigui e Atuba, a de Bocaiúva do Sul dos garimpos do Arraial Queimado e a de São José dos Pinhais das minas do Arraial Grande. Além dessas, havia os garimpos e minas do rio Tibagi e dos rios Açungui e Ribeirinha (Negrão, 1920; Wachowicz, 1988).

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

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

O Norte do estado foi ocupado no final do século XIX com migrações dos Estados de São Paulo e Minas Gerais, visando à implantação de grandes plantações de café. Assim como nas primeiras décadas do século XX, as regiões Norte e Noroeste receberam importantes fluxos migratórios de japoneses. A criação de empresas de colonização que receberam concessão de terras devolutas é outro fato importante. A criação de cidades como Cianorte, Londrina, Maringá e Paranavaí está relacionada com esse ciclo. Na década de 1950, migrações provenientes dos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina produzi-

ram no Sul e no Sudoeste, uma agricultura diversificada e o surgimento de cidades como Pato Branco, Francisco Beltrão, Cascavel e Toledo.

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

De acordo com Carneiro (1962) no período colonial, a atividade econômica esteve baseada nas fases do ouro, da agricultura de subsistência baseada no trigo e do transporte de mercadorias por tropas de mulas. No período monárquico, iniciou-se o predomínio do Primeiro Planalto sobre o Litoral, com as fases da erva-mate, a criação de pequenos centros urbanos e do início do extrativismo florestal. Já no período republicano, a fase do café no Norte do estado, marca o início a preponderância econômica do interior com a implantação e desenvolvimento de uma poderosa agro-indústria (Figura 8).

#### Atividade econômica

O Paraná é um estado de economia predominantemente agrícola, em função da fertilidade natural de seus solos que, em razão do clima, em grande parte quente e úmido, são originados por intemperismo químico de natureza laterítica. Excetuando-se as regiões das serras, praticamente todo território é agricultável. A influência que o relevo do Paraná exerce pode ser observada não só sobre os demais aspectos naturais do estado, como também nos de ordem cultural. Há uma estreita relação entre determinadas zonas de mesma altitude, com zonas de mesmas temperaturas, chuvas e cobertura florestal. Coincidentes, também, são os aspectos de que as zonas de menores altitudes correspondem às zonas de maiores temperaturas, onde estão implantadas as culturas agrícolas de clima tropical, como o café, a cana-de-açúcar e o algodão; identificando uma região de características sócio-econômicas diferentes das outras existentes no estado. De certa forma, o relevo também exerceu influência na organização social do espaço paranaense (ITCF, 1987) (Figura 9).

O Paraná se destaca no cenário nacional por ser o maior produtor de grãos, ter o sétimo maior rebanho do país, ser responsável por 10% da produção nacional de leite, ser o terceiro produtor brasileiro de carne de frango e ovos e o terceiro produtor brasileiro de suínos. No setor industrial há uma forte concentração na agro-indústria (óleo bruto, farelo de soja, álcool e fertilizantes), de produtos alimentares, da metal mecânica e no complexo da madeira (madeira e mobiliário). Destacam-se também as indústrias papeleira, têxtil e mecânica. A indústria mineral se destaca pelo talco (maior produtor nacional), mármore para fins ornamentais (terceiro produtor nacional), brita (quarto produtor nacional), granito ornamental (quinto produtor brasileiro), cerâmica vermelha, calcário, folhelho pirobetuminoso, dolomita e água mineral.

Trabalhos anteriores

# Trabalhos anteriores

Nas últimas décadas, alguns trabalhos de abrangência regional foram realizados objetivando o estabelecimento de um diagnóstico das condições e características físico, químicas e mineralógicas dos solos no Estado do Paraná.

Desses, salienta-se a pesquisa que deu o suporte para o Levantamento dos Solos do Estado do Paraná em escala 1:500.000 executado pela EMBRAPA e IAPAR na década de 1970 (Larach *et al*, 1984) com a descrição de centenas de perfis de solos em todo o território paranaense, acompanhada da análise de suas características físico-químicas. Essa base de dados restringe-se entretanto aos poucos parâmetros físico-químicos determinados para estudos de fertilidade agrícola: granulometria, densidades real e aparente, floculação, porosidade, pH, H<sup>+</sup>, Ca, Mg, K, Na, P<sub>assim</sub>, C<sub>org</sub>, N, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nenhum tratamento estatístico, gráfico ou de cartografia dos resultados obtidos foi apresentado. A localização geográfica de 575 perfis (cerca de 90% do total) foi feita em 1997 pela equipe da MINEROPAR, a partir de indicações contidas nos relatórios parciais e final do projeto acima citado. Com isso, foi possível cartografar a distribuição geográfica dos parâmetros determinados, bem como identificar problemas de calibração laboratorial, já que para alguns dos parâmetros determinados são claros dois patamares analíticos decorrentes de metodologias analíticas diversas.

Posteriormente, a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* – FAO/ONU, em cooperação com a *Finnish International Development Agency* – FINNIDA, executou um projeto que fez um diagnóstico do *status* de alguns elementos químicos (N, P, K, Ca, Mg, Mo, B, Cu, Fe, Mn, Zn e S) dos solos de 30 países. No grupo de amostras que representam os solos do Brasil foram incluídas 34 amostras coletadas no território paranaense. Os resultados foram apresentados por Sillanpaä (1982), Sillanpaä e Jansson (1992) e Jansson (1995). Nesses relatórios são apresentados tratamentos estatísticos e gráficos dos resultados obtidos.

Casarini et al (2001) estabeleceram valores de orientadores para solos para o Estado de São Paulo. As concentrações naturais de metais em solos, utilizadas para obtenção dos valores de referência, foram obtidas pela análise de solos provenientes de algumas áreas remotas, ou com o mínimo de interferência antrópica. Para isso, foram selecionadas sete áreas com vegetação nativa ou reflorestamento antigo, para minimizar a possibilidade de escolha de um solo que tenha sofrido efeito antropogênico num passado recente de, no mínimo, vinte anos.

O Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade do Estado do Paraná, executado durante os anos de 1995 e 1996 e realizado em cooperação técnica entre a MINEROPAR, a Empresa de Assistência Técnica e de Extensão Rural - EMATER-PR e o Serviço Geológico do Brasil - CPRM, culminou com a publicação do Atlas Geoquímico do Estado do Paraná, editado pela MINEROPAR com suporte financeiro da Fundação Araucária (Licht, 2001a).

O Levantamento Geoquímico da Folha Curitiba, realizado em 1996 e 1997 em cooperação técnica entre a MINEROPAR e CPRM, foi coroado igualmente com a publicação do Atlas Geoquímico da Folha Curitiba, também executado pela MINEROPAR e com suporte financeiro da Fundação Araucária (Licht, 2001b).

O ajuste dos procedimentos aos padrões estabelecidos pelo Projeto IGCP 360 (UNESCO e IUGS) produziu outra grande e importante massa de dados geoquímicos que serviram de base para a tese de doutorado do geólogo Otavio A. B. Licht, gerente do presente projeto (Licht, 2001c).

Os documentos acima citados tiveram importância no reconhecimento de algumas regiões de risco para a saúde humana e animal, outras com potencial para a ocorrência de mineralizações de metais do grupo da platina e para o melhor conhecimento do subsolo paranaense.

Materiais e métodos

# Materiais e métodos

## Coleta das amostras

#### Planejamento

O plano de amostragem regional do horizonte B dos solos foi estabelecido em malha regular cobrindo todo território do Paraná e totalizando 310 amostras.

As estações de amostragem foram planejadas no centro de cada carta planialtimétrica em escala 1:50.000, fornecendo uma malha regular de 15' x 15' (aproximadamente 25 km x 25 km na latitude do Estado do Paraná).

Cada estação de coleta foi planejada o mais próximo possível do centro da quadrícula para manutenção da regularidade do espaçamento entre as amostras, próxima de uma estrada para facilitar e dar velocidade ao processo de amostragem e no topo de uma elevação para coleta de solo *in situ* e com mínimo transporte.

O planejamento das estações de amostragem foi feito sobre cópias de bases cartográficas em escala 1:50.00 ou ampliações xerográficas das cartas 1:100.000. As coordenadas das estações de amostragem planejadas foram obtidas por medida direta na carta, para facilitar a localização nos trabalhos de campo (Figura 10).

#### Procedimentos de campo

As amostras de solo foram coletadas seguindo a metodologia abaixo descrita:

- Localização da estação de coleta planejada com apoio da cópia xerox da carta planialtimérica. Em caso de inacessibilidade, a estação foi deslocada para a posição mais próxima possível da planejada;
- Obtenção de coordenadas geográficas (Lon Lat) com datum SAD 69, fuso 22 por meio de equipamento de navegação Garmin GPS12;
- Limpeza do barranco, corte de estrada ou escavação de poço com pá;
- Coleta de amostra de aproximadamente 10 litros (5 a 6 kg) do horizonte B;
- Armazenamento da amostra em saco plástico com uma etiqueta interna e outra externa para garantia de identificação;
- Fotografia da estação de coleta.

Três amostras planejadas não foram coletadas: duas em ilhas do rio Paraná e uma na Baía de Paranaguá.

#### Dados físicos e financeiros

O projeto foi planejado para execução em 24 meses. O cronograma tão amplo se justifica, principalmente, pelo envolvimento de diversas instituições em regime de parceria e pela pequena equipe técnica para o tratamento e interpretação dos dados e para redação do relatório final (Figura 28).

A coleta foi executada integralmente por equipes da MINEROPAR (Fotografias 1 a 9), exceto a amostra da folha Quedas do Iguaçu, coletada pela equipe do escritório local da EMATER/PR.

Uma primeira fase de trabalho de campo contou com diversas equipes da MINEROPAR, que em trabalhos rotineiros de atendimento a prefeituras municipais, encarregaram-se de coletar as amostras localizadas nas proximidades de suas áreas de trabalho.

Dessa primeira fase, realizada entre novembro de 2001 e fevereiro de 2003, participaram os seguintes técnicos da MINEROPAR: geólogo Luciano Cordeiro de Loyola, geólogo Sérgio Maurus Ribas, geólogo Diclécio Falcade, geólogo Otavio Augusto Boni Licht, geólogo Edir Edemir Arioli, técnico em geologia Roberto Santiago, técnico em mineração Clóvis Roberto da Fonseca, prospector Manoel de Cristo e prospector Genésio Queiróz.

Uma segunda fase, realizada entre março e maio de 2003, contou com uma equipe exclusiva que se responsabilizou pela coleta de 103 amostras em 36 dias de trabalho de campo. Essa equipe foi composta por: técnico em mineração Clóvis Roberto da Fonseca e prospector Manoel de Cristo. Os dados de produção e financeiros da segunda fase estão resumidos na Tabela 2.

Uma amostra danificada durante o transporte para Curitiba foi coletada novamente pelo Eng. Agrôn. Deomar Marcos Fracasso do escritório da EMATER/PR em Quedas do Iguaçu.

A relação completa das amostras coletadas está apresentada na Tabela 4.

Como os trabalhos de coleta da primeira fase foram executados como atividade paralela das campanhas de campo, realizadas pelos geólogos da MINEROPAR, é impossível calcular os dados de produção e dispêndios financeiros para esse período. Porém, com base na segunda fase dos trabalhos de campo, estima-se que para a execução do plano completo de amostragem (307 amostras) tenham sido dispendidos os recursos resumidos na Tabela 3.

# Metodologia analítica

A concepção de múltiplas aplicações e usos para os produtos do projeto fez com que fosse utilizada a maior capacidade analítica possível. Dessa maneira, uma grande quantidade de análises físicas e químicas foi executada, visando estabelecer uma base de dados que permitisse a maior diversidade possível de interpretações e garantindo, assim, o uso multidisciplinar para a base de dados (Figura 29).

Essa grande capacidade analítica só foi possível pela participação de entidades que colocaram à disposição do projeto seus equipamentos ou laboratórios sem custo ou a custos reduzidos. Entre essas entidades, destacam-se:

- Minerais do Paraná S.A. MINEROPAR;
- Institute of Geophysical and Geochemical Exploration IGGE, China;
- Laboratório de Pesquisas em Geofísica Aplicada LPGA, da Universidade Federal do Paraná UFPR;
  - Instituto de Pesquisas Agronômicas do Paraná IAPAR.

Alíquotas das amostras originais (apenas secas) e de amostras já preparadas (secas e peneiradas) foram armazenadas no laboratório da MINEROPAR para re-análises, novas determinações ou para serem utilizadas como séries de amostras padrão (Fotografia 17).

#### Preparação das amostras

Após a coleta, as amostras foram encaminhadas ao SELAB – Serviço de Laboratório da MINEROPAR para preparação, remessa aos laboratórios e arquivamento de alíquotas.

Participaram dos trabalhos de preparação os seguintes funcionários: técnico em mineração Antônio Perdoná Alano, José Eurides Langner, Amilton de Lara, Antonio Mariano de Brito Neto e acadêmico de geologia Rafael A. B. Plawiak.

O processamento das amostras obedeceu aos seguintes procedimentos:

- a. Secagem: as amostras foram expostas ao ar e temperatura ambiente em ambiente protegido, até a completa secagem. Dependendo da composição granulométrica, da temperatura e da umidade relativa do ar, a secagem foi obtida após cerca de quatro semanas (Fotografia 10).
- b. Pesagem: após a secagem, as amostras foram pesadas e o peso registrado no banco de dados do projeto (Fotografia 11).

#### Preparação para análise química

- Desagregação e quebra dos torrões produzidos durante a secagem, por meio de pistilo de porcelana e bacia plástica (Fotografia 12);
  - Separação de alíquota para arquivo (Fotografias 13 e 16);
- Separação de alíquota de aproximadamente 300 g para ser enviada ao Laboratório do IAPAR-Londrina (Fotografias 14 e 15);
- Separação de alíquota de aproximadamente 300 g para ser enviada ao Laboratório do Departamento de Solos da Universidade Estadual de Maringá (Fotografia 15);
- Peneiramento manual utilizando equipamento de plástico e peneira de malha 80 mesh (0,177 mm) de náilon até a obtenção de cerca de 1.000 g de material ((Fotografia 18);
- Homogeneização do material < 80 mesh com utilização de quarteador tipo Jones (Fotografia 21);
- Separação de duas alíquotas < 80 mesh, com 250 g como reserva para envio a outros laboratórios ou para re-análises;
- Separação de alíquota < 80 mesh, com 250 g para composição das 39 amostras representativas das células do *Global Geochemical Reference Network* (GGRN) a serem enviadas ao Laboratório do IGGE, R.P. China (Fotografias 19 a 24).

O material residual da composição das células GGRN – série padrão secundária – foi arquivado para eventuais calibrações de laboratórios locais ou nacionais de acordo com o padrão do IGGE (Fotografia 23).

# Composição das 43 amostras GGRN

Seguindo os padrões estabelecidos pelo Grupo de Trabalho do Projeto IGCP-259 e 360 (UNESCO e IUGS) (Darnley *et al*, 1995), foram produzidas 43 amostras compostas a partir das 307 amostras coletadas. Cada uma dessas 43 amostras compostas representa uma sub-célula do GGRN (Darnley *et al*, 1995) como indicado na Figura 12 e na Tabela 5.

# Procedimentos analíticos nas amostras originais

#### Gamaespectrometria

Com o gamaespectrômetro portátil GS-512, marca Geofyzika, Q.S. Brno / Scintrex com 512 canais, cedido pelo Laboratório de Geofísica Aplicada – LPGA, da Universidade Federal do Paraná, foram determinados por leitura direta os seguintes parâmetros: contagem total, K, eU e eTh.

O GS-512 é equipado com um detector de cintilações de Nal(TI), 76x76 mm, acoplado a um analisador de amplitude de 512 canais controlado por microprocessador. Imediatamente após o registro das radiações em contagens por segundo (cps), o GS-512, através de uma matriz, calcula as concentrações de K(%), eU(ppm), eTh(ppm) e CT em ppm Uequiv.

O aparelho dispõe de estabilização automática do espectro de energia, o que possibilita eliminar todas as derivas do espectro decorrentes de variações de temperatura que afetam o detector e os circuitos eletrônicos. A memória do instrumento (240 Kb) armazena mais que 4 mil leituras, ou aproximadamente 200 registros de espectros completos.

A calibração do equipamento foi feita no Instituto de Rádio Detecção da Comissão Nacional de Energia Nuclear - IRD-CNEN em 25 de fevereiro de 2003, pelo Prof. Dr. Francisco José Fonseca Ferreira (UFPR), Prof. Dr. Jean Marie Flexor (ON) e Prof. Dr. Gilson Burigo Guimarães (UEPG). Os corpos de prova utilizados para calibração foram construídos por Barreto *et al* (1986). Os parâmetros de calibração estão apresentados nas Tabelas 6 a 8 e nas Figuras 20 a 27.

As determinações de K, eU, eTh e contagem total nas amostras de solo foram feitas em bancada no Laboratório da MINEROPAR. Cada amostra foi manipulada isoladamente para reduzir ao máximo as interferências. Em cada amostra foram feitas três medidas de gamaespectrometria, cada uma com tempo de integração de três minutos. O valor final de cada variável medida foi obtido por média aritmética simples, sendo descartadas as medidas com desvios muito grandes (Fotografias 25, 26 e 27).

As leituras foram registradas em planilha e depois digitadas, compondo um banco de dados pelo acadêmico de geologia Rafael A. B. Plawiak, sob orientação do Prof. Dr. Francisco J. F. Ferreira do LPGA.

#### Susceptibilidade magnética

A susceptibilidade magnética foi determinada com equipamento Kappameter KT-5, Microkappa fabricado pela GEOFYZIKA a.s. Brno (Czech Republic), do LPGA da Universidade Federal do Paraná.

As especificações do equipamento são indicadas abaixo:

- Sensibilidade: 1x10<sup>-5</sup> unidades SI;
- Faixa de medidas: 9.99 a 999 x 10<sup>-3</sup> unidades SI;
- Freqüência de operação: 10 kHz;
- Memória: até 12 leituras;
- Bateria: 9V, padrão IEC, tipo 6F22;
- Consumo médio: 3.5 mA;
- Peso: 350 g (incluindo a bateria).

A medida de cada amostra foi obtida por média aritmética simples de três leituras de cinco segundos cada, sendo descartadas as leituras com desvios muito grandes com relação às outras da mesma amostra (Fotografias 28 e 29). As leituras foram registradas em planilha e depois digitadas no banco de dados do projeto pelo acadêmico de Geologia Rafael A. B. Plawiak, sob orientação do Prof. Dr. Francisco J.F. Ferreira do LPGA.

#### Parâmetros de química agrícola

As 306 amostras originais foram analisadas no Laboratório de Análise de Solos e Tecidos Vegetais do Instituto Agronômico do Paraná em Londrina para os seguintes parâmetros: pH, Al $_{trocável}$ , Ca $_{assimilável}$ , Mg $_{assimilável}$ , P $_{assimilável}$ , K $_{assimilável}$ , C, H $^+$  + Al $^{3+}$ , Cu $_{extraível}$ , Zn $_{extraível}$ , Fe $_{extraível}$ , Mn $_{extraível}$ , S $_{extraível}$ , B $_{extraível}$ , Al $^{4}$ , V $^{4}$  (Saturação de bases), T (Soma das cargas positivas trocáveis) e S (Somas das bases trocáveis).

A metodologia analítica adotada, padrão dos trabalhos de química agrícola, está resumida na Tabela 9.

As determinações analíticas foram feitas sob a supervisão do Químico Dr. Mario Miyazawa, do Laboratório de Análises de Solos e Tecidos Vegetais do IAPAR, Londrina.

# Controle da qualidade analítica

A análise química das 306 amostras foi acompanhada com a inserção de amostras padrão nos lotes enviados aos laboratórios.

#### Amostras de controle

Uma série de amostras de controle para os procedimentos analíticos foi preparada a partir de três amostras coletadas em duplicata, SG-22-VA-V-3, SG-22-VC-II-2 e SG-22-VA-IV-4.

Essas amostras selecionadas foram desagregadas (eliminação dos torrões) com pistilo de porcelana em bacia plástica e homogeneizadas em quarteador Jones de aço inoxidável. Com o mesmo quarteador foram obtidas 51 alíquotas identificadas apenas como "Amostra padrão" (Fotografia 17).

Em cada grupo de 25 amostras enviado aos laboratórios foi inserida uma "Amostra padrão", que passou por procedimentos analíticos idênticos.

### Procedimentos analíticos nas amostras GGRN

As 43 amostras, compostas a partir das 307 amostras originais, representando as sub células do GGRN – Global Geochemical Reference Network do Projeto IGCP 360 foram enviadas ao Laboratório do *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration* situado na cidade de Langfang, República Popular da China, onde foram determinados os seguintes 73 elementos ou óxidos: Ag, Al $_2$ O $_3$ , As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, C $_{org}$ , C $_{total}$ , CaO, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe $_2$ O $_3$ , Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K $_2$ O, La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Na $_2$ O, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, SiO $_2$ , Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Th, Ti, TI, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zn, Zr (Tabela 10).

Esses procedimentos analíticos não tiveram qualquer custo, exceto os de remessa das amostras, já que o Levantamento Geoquímico do Estado do Paraná faz parte do Projeto de Cooperação Brasil-China aprovado no ano 2000 pelos governos dos dois países.

Nos contatos efetuados com o IGGE, o projeto contou com a colaboração do Dr. Domingos de Gusmão van Erven, do Escritório de Relações Internacionais da Secretaria de Planejamento e Coordenação Geral do Estado do Paraná.

#### Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF)

Os elementos-traço foram determinados em pastilhas de pó prensado. Colocar 4,000 g de amostra em um molde com borda de polieteno e então aplicar uma pressão de 35 toneladas sobre o molde para formar um disco de 40 mm de diâmetro. As determinações foram realizadas com um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X 3080E2, com remoção de *backgound* e interferência e tomando a radiação dispersada como padrão interno para correção do efeito matriz. Para a construção das curvas padrão foram utilizadas mais de 40 amostras de referência (CRM) da China, USA, França e Canadá, com valores certificados confiáveis e cobrindo a amplitude de teores de determinação e a composição da matriz das amostras a serem analisadas. Os elementos determinados foram Ba, Br, Cl, Co, Cr, Ga, Mn, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn, Zr, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e K<sub>2</sub>O.

#### Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS)

Colocar 0,25 g de amostra em um cadinho de PTFE (polímero de tetrafluoretileno) com 20 ml de ácido fluorídrico (HF), 5ml de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) e 5 ml de ácido clorídrico (HCl). Aquecer em temperatura baixa até a dissolução e então aquecer até que apareça fumaça branca. Após o resfriamento e com a adição de alguma água, aquecer até que toda a fumaça branca seja eliminada. Esfriar novamente e adicionar 10 ml de água régia. Aquecer lentamente até a fervura por 10–20 minutos. Evaporar em chama lenta até a evaporação completa, adicionar 2,5 ml de ácido clorídrico 1:1 e 10 ml de água até a dissolução e mantendo o volume constante. As determinações de Ag foram feitas com espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite.

As determinações de Au foram realizadas em 10 g de amostra, queimada a 650°C por uma hora, dissolvida em água régia, concentrada com espuma de poliuretano, com espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite.

#### Espectrometria de Plasma Induzido - ICP-MS/OES

Colocar 0,25 g de amostra em um cadinho de PTFE com 20 ml de ácido fluorídrico (HF), 5 ml de ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) e 5 ml de HNO<sub>3</sub>. Aquecer a temperatura baixa até que o ataque esteja completo e então aquecer até que apareçam vapores brancos. Após a ebulição, por pouco tempo e com água, aquecer até que todos os vapores brancos desapareçam. Resfriar e adicionar 10 ml água régia. Aquecer lentamente até a ebulição por 10-20 minutos. Após a evaporação à secura em temperatura baixa, adicionar 25 ml água régia 5%. As determinações foram realizadas com equipamento de ICP-MS/OES para Be, Cd, Cs, Cu, Hf, In, La, Li, Mo, Nd, Pd, Pt, Sc, Ta, Th, Tl, U, W, Zn, Na<sub>2</sub>O e MgO.

Colocar 0,25 g de amostra em um cadinho de PTFE com 20 ml de ácido fluorídrico (HF), 5 ml de ácido nítrico (HNO $_3$ ) e 5 ml de ácido sulfúrico (H $_2$ SO $_4$ ). Aquecer a temperatura baixa até o ataque completo e então aquecer até que vapores brancos apareçam. Após resfriar e com um pouco dágua, aquecer até que todos os vapores brancos desapareçam. Resfriar novamente adicionar 10 ml de água régia. Aquecer em temperatura baixa à ebulição por 10–20 minutos. Após a evaporação à secura em temperatura baixa, adicionar 25 ml água régia 5%. As determinações foram realizadas com equipamento ICP-MS para Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm e Yb.

#### Espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio (CV-AFS)

- (i) Pesar 0,500 g de amostra em um *becker*, com 15 ml de água régia e colocar sobre uma chapa elétrica de aquecimento até a evaporação em baixa temperatura por um a dois minutos. Então adicionar 5 ml de HCl concentrado e aquecer em temperatura baixa (morna) para que os sais se dissolvam. Transfira a mistura para um tubo de comparação de cores de 25 ml adicionando ácido tartárico 5% para levar a um volume constante. A mistura no tubo será agitada e deixada em repouso por 24 horas. Retire uma quantidade da solução clara obtida após a precipitação para a determinação de Bi. Colocar 5,00 ml da solução clara em um *becker* de 50 ml com 2,5 ml de HCl 40% (contendo 1 mg/ml Fe3 +) e também com 2,5 ml de tio-uréia 5% e 2,5 ml de ácido ascórbico 5%. A mistura é então agitada e deixada em repouso por 30 minutos para a determinação de As.
- (ii) Pesar 0,500 g de amostra em um tubo de comparação de cores com 10ml de água régia 1:1. Após agitar bem, colocar o tubo em banho maria por uma hora para liberação do Hg. Após resfriar, adicionar 1 ml de  ${\rm KMnO_4}$  1% ao tubo, agitar bem e deixar em repouso por 20 minutos. Levar o volume a constante adicionando uma solução de ácido oxálico 1% e então agitar, deixar em repouso por 24 horas e o Hg está pronto para ser determinado.
- (iii) Pesar 1,000 g de amostra em um cadinho de corindon com 0,15 g de carbono ativado e bem misturado. Cobrir a mistura no cadinho sucessivamente com 0,300 g de MgO e 1,200 g do promotor (MgO:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 1:4). Colocar o cadinho em um forno mufla para aquecimento de baixa temperatura até 750°C e mantendo assim por 40 minutos para que todo o material no cadinho esteja sinterizado. Após o resfriamento, os materiais sinterizados no cadinho são transferidos para um *becker* de PTFE com auxílio de água; então enriquecer por aquecimento à temperatura baixa por 20 minutos. O Se estará pronto para ser determinado após levar o volume a 25 ml por adição de água.
- (iv) Pesar 0,5000 g de amostra em um *becker* de PTFE com 5 ml de HF, 10 ml de HNO $_3$  e cinco gotas de  $H_2SO_4$ . Aquecer até a emissão de vapores e então dissolver a baixa temperatura por adição de 10ml de água, e após o resfriamento com adição de 2,5 ml de  $H_3PO_4$ . Adicionar água ao *becker* para levar o volume a 25 ml. O Ge está pronto para ser determinado após a agitação forte da solução.

Os elementos acima mencionados foram determinados pela colocação de 5–10 ml da solução correspondente no recipiente de reação do gerador de hidretos após adição de uma solução de borohidreto de potássio.

#### Eletrodo de Íon Seletivo (EIS) para determinação de F

Colocar 0,500-1,000 g de amostra em um cadinho de corindon com 3,000 g de peróxido de sódio  $(Na_2O_2)$ . Após bem misturado, o material do cadinho é totalmente coberto com  $Na_2O_2$  (aproximadamente 1,00 g). Colocar o cadinho em um forno de mufla para fusão a  $650^{\circ}$ C por 5-10 minutos. Após o resfriamento, o material é transferido para um *becker* com ajuda de água e calor e então o volume é levado a 100 ml por adição de água. Aos 10 ml da solução clara, que é obtida após a precipitação, é adicionada de citrato de sódio (pH » 6.8). O F é determinado com eletrodo de íon seletivo.

#### Espectrografia de Emissão (ES) para determinação de B e Sn

As determinações de B, (Be) e Sn são realizadas por ES tomando a mistura de  $K_2S_2O_7$ :NaF:Al $_2O_3$  = 30:20:50 como *buffer* para rochas silicatadas comuns e com a mistura de NaF:ZnO:SiO $_2$ :pó de grafite = 20:25:50:5 como *buffer* para rochas carbonatadas e tomando GeO como padrão interno. Entretanto, para rochas básicas e ultrabásicas, a determinação de Sn é realizada a partir de ES com eletrodos com cobertura especial e o *buffer* adotado para isso é a mistura de iodeto de amônio:enxôfre precipitado:sulfato de sódio:pó de carbono = 15:10:10:65.

Em 0,5 g de amostra, após separação pirolítica e enriquecimento por resina, o l é determinado por espectrofotometria de injeção de fluxo.

Na China, a Espectrografia de Emissão com pré concentração por fusão (*fire assay*) (FA-CES) é usada para determinar Au, Pd e Pt. O limite de detecção é de 0,1 ppb. O procedimento analítico é o seguinte:

10,0 g de amostra são bem misturados com a mistura reagente, composta por carbonato de chumbo, soda, bórax e farinha. Após, é transferida para um cadinho de alumina de 50ml e com duas gotas de solução de AgNO, contendo 1 mg de Ag. Colocar o cadinho em um forno de mufla a 950°C para fundir por 30 minutos, remover o cadinho, verter o material fundido em um molde de ferro e fazê-lo resfriar. A escória pode ser separada do botão de chumbo por meio de um martelo. Colocar o botão em uma copela de magnésia que foi previamente aquecida a 900°C. Tomar o botão de prata da copela e imergi-lo em ácido acético a quente (36%) para dissolver o que está aderido ao botão. Lavar o botão com água e secá-lo. O botão de prata é colocado em um eletrodo de grafite de elevada pureza em forma de copo que atua como eletrodo inferior e que foi pré carregado com pó da liga ósmioantimônio, enquanto uma vareta de grafite de alta pureza é colocada como eletrodo superior. Ou então de outro modo, colocar o botão de prata em um eletrodo de grafite de alta pureza em forma de copo agindo como eletrodo inferior; outro idêntico eletrodo de grafite carregado com a mistura de SrCO<sub>3</sub> e grafite, age como eletrodo superior. Au, Pd e Pt podem ser determinados simultaneamente por espectrometria de emissão de arco de corrente alternada.

Os pontos chave para o procedimento acima são os seguintes:

- (i) Preparação do composto de chumbo sem nenhum metal nobre, dissolver o monóxido de chumbo (PbO) em ácido acético com solução de difenil-tio-uréia e agitar por duas horas para precipitar os metais nobres e então filtrar o resíduo. Adicionar solução de soda para que o subcarbonato de chumbo se precipite.
- (ii) Remover os metais nobres em bórax: dissolver em água quente, precipitar os metais nobres usando solução de difenil-tio-uréia.
- (iii) Para a realização do *fire assay*, deve ser usado um cadinho de alumina com teores ultra baixos de metais nobres.
- (iv) Ao constituir o arco, estabilizar o botão de prata utilizando liga de ósmio-antimônio ou  ${\rm SrCO_3}.$

As análises foram realizadas sob supervisão do Prof. Xie Xuejing e do Químico Cheng Zhizhong, responsáveis pela descrição da metodologia analítica.

#### Controle de qualidade

A análise das 43 amostras representativas das sub-células GGRN foi acompanhada de controle de qualidade interno do Laboratório do IGGE, com calibração com as amostras padrão certificadas GAU8GSS1, GAU9GSS3, GAU10GSD9, GAU9GSD9, GAU11GSD10, GAU9GSD10 das séries GSS e GSD e com reanálise de amostras aleatoriamente selecionadas.

# Constituição da base de dados

A base de dados geoquímicos foi constituída em ambiente de Sistema de Informações Geográficas – SIG utilizando o pacote *ArcView*, com a compilação de dados do meio físico e antrópico, dos dados geoquímicos, parâmetros físico-químicos e mineralógicos, e a homogeneização dos bancos de dados tabulares e cartográficos gerados pelo projeto.

Os elementos determinados pelo projeto estão esquematicamente representados na Figura 13.

#### Os compartimentos geológico-geomorfológicos

A caracterização da abundância média das variáveis analíticas em cada compartimento geológico-geomorfológico (Maack, 1968) foi feita com os valores estimados por equações multiquádricas nos 8.056 pontos da malha regular final. Aos quatro compartimentos definidos por Maack (1968), Planície litorânea, Primeiro, Segundo e Terceiro Planaltos foi adicionado o quinto, Bauru-Caiuá. Essa seleção foi feita com base na capacidade de discriminação da malha (resolução espacial), na escala de trabalho do levantamento, aproximadamente 1:1.500.000 e nas particularidades geoquímicas *a priori* de cada compartimento.

A abundância de cada variável em cada um dos cinco compartimentos foi caracterizada conforme sua posição com relação à média geral no levantamento  $(\bar{x})$  com um limite de tolerância de ½ desvio padrão  $(\frac{1}{2}s)$ . Dessa forma, as variáveis foram categorizadas como menores que a média (média da variável  $< \bar{x} - \frac{1}{2}s$ ), maiores que a média (média da variável  $> \bar{x} + \frac{1}{2}s$ ) e semelhantes à média  $(\bar{x} - \frac{1}{2}s) < média da variável <math>< \bar{x} + \frac{1}{2}s$ ).

#### Tipos de solos

O mapa de solos do Estado do Paraná em escala 1: 600.000 produzido em 1981 pela Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – EMBRAPA e Fundação do Instituto Agronômico do Paraná – IAPAR (Larach *et al*, 1984) foi utilizado como base para digitalização e conversão para *shapefile* do *ArcView* 3.0, pela equipe do IAPAR. Para compatibilização das unidades pedológicas com a escala 1: 1.500.000, foram necessárias algumas generalizações e agrupamentos realizadas pela equipe daquele instituto de pesquisas. A denominação adotada para as onze unidades resultantes (Terra roxa, Latossolo argiloso norte, Latossolo sul, Latossolo textura média, Podzólico norte, Cambissolo, Litólico, Litólico bom, Orgânico, Sedimentar eutrófico) não obedece a nomenclatura oficial, já que foi estabelecida para finalidades agronômicas (Figura 7). Os tipos de solos agrupados nessa simplificação estão identificados na Tabela 11.

A abundância das variáveis consideradas em estudos de fertilidade do solo  $(Al_{trocável}, B_{extraível}, C, Ca_{assimilável}, K_{assimilável}, Mg_{assimilável}, P_{assimilável}, pH, V% (Saturação de bases), Zn_{extraível}) foi categorizada em baixa, média e alta para cada tipo de solo de acordo com a Tabela 13.$ 

Para as variáveis restantes (AI%,  $Cu_{extraível}$ ,  $Fe_{extraível}$ ,  $H^+ + AI^{3+}$ ,  $Mn_{extraível}$ ,  $S_{extraível}$ , S

#### Uso do solo

O mapa de uso do solo do Estado do Paraná foi produzido pelo Laboratório de Sensoreamento Remoto - LISERP do Instituto Ambiental do Paraná - IAP em 1994 (SEMA, 1995). Sobre reproduções fotográficas em escala 1:100.000 das imagens do satélite LANDSAT IV, foram identificados visualmente e traçados os polígonos de contorno das classes de uso do solo, digitalizados posteriormente em sistema CartoCAD. O arquivo digital foi convertido para o formato de *coverage* (ARC/INFO) pelo Setor de Geoprocessamento da Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR. Esse arquivo digital, convertido para *shapefile* do *ArcView*, foi utilizado como base para as generaliza-

ções e simplificações exigidas pela escala de trabalho do presente projeto (Figura 9). As 33 classes e sub-classes caracterizadas no mapa original, foram agrupadas em sete categorias segundo o uso predominante e estão identificadas na Tabela 12. Ao *shapefile* final foram agregados os polígonos delimitando as áreas com predomínio de ocupação urbana.

Os mesmos critérios anteriormente descritos para os compartimentos geológicogeomorfológicos foram adotados para o uso do solo.

# Homogeneização da base de dados

Um fato a ser considerado com relação aos dados compilados, é a sua diversidade de origem, formato, dimensão e representatividade espacial. Os dados obtidos pelo levantamento geoquímico de solos representam a composição química de uma amostra pontual ou amostras compostas, no caso das células GGRN. Os compartimentos geológicogeomorfológicos, mapa de solos simplificado e mapa de uso do solo simplificado estão representados por polígonos de formas variadas e com limites não coincidentes.

Em função dessa diversidade nas características espaciais, houve a necessidade de padronizar a base de dados em uma resolução espacial homogênea ou matriz de pontos (lattice) (Bonham-Carter, 1996). Para isso, os valores desconhecidos dos pontos da estrutura matricial foram calculados (estimados) por meio de funções de interpolação a partir dos valores conhecidos nos pontos da malha de amostragem original. Como os dados componentes da base de dados do projeto são estatisticamente compostos por mais de uma população, cada qual representando um ambiente ou realidade específica, esse fato acarreta a ausência de estacionaridade dos dados, um pressuposto para a utilização das técnicas de krigagem (Licht, 2001c)

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

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

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

Ao final do processo de estimação a base de dados foi reduzida a um suporte homogêneo e representada como uma matriz de dados tridimensional, o que possibilitou a comparação entre as variáveis.

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

#### Resolução espacial da matriz de dados

O espaçamento dos pontos da matriz regular com os dados estimados foi mantido em cerca de 5.000 x 5.000 metros, idêntico ao dos levantamentos geoquímicos regionais de água e sedimentos de fundo das bacias hidrográficas. Ao final do processo e, devido aos ajustes necessários para compatibilizar os limites geográficos da área de estudo com o espaçamento entre os pontos, as características da matriz de pontos são as resumidas na Tabela 1.

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

A necessidade de constituir uma estrutura de dados em matriz de pontos, exigiu que algumas estruturas de dados vetoriais fossem convertidas para matriciais (*lattice*). Entidades espaciais expressas no modelo vetorial, como polígonos representando os compartimentos geológico-geomorfológicos, pedológicos ou de uso do solo, foram reestruturadas na forma de grupos de pontos contidos no polígono considerado. Essa transformação foi efetuada com emprego da função *spatial join* do sistema *ArcView*.

#### Análise dos dados

O tratamento dos dados geoquímicos foi feito com o uso de estimadores estatísticos (média aritmética, mediana, 1º e 3º quartis, desvio padrão), histograma e *box-plot*, mapas de distribuição dos elementos e parâmetros físico-químicos analisados.

Os produtos da análise dos dados do projeto foram expressos na forma de tabelas e gráficos estatísticos e de mapas geoquímicos que permitiram a ilustração e a comunicação mais clara dos resultados obtidos.

#### Sumários estatísticos

Os sumários estatísticos foram calculados no pacote *ArcView* por meio de *scripts* em linguagem *Avenue* disponíveis em **http://www.esri.com** e por *script* desenvolvido em FoxPlus para MS-DOS.

#### Apresentação gráfica dos dados

Para a apresentação gráfica dos resultados, foi utilizado o pacote Statistica 5.0 (com direito de uso do Laboratório de Estatística da Universidade Federal do Paraná) e o aplicativo Excel do pacote Microsoft Office 2000.

#### Representação cartográfica dos dados

Os mapas de distribuição e as superfícies geoquímicas dos parâmetros analisados foram elaborados com o pacote Surfer 8.04 (com direito de uso da MINEROPAR).

A escala de valores (percentis) e a correspondente escala de cores foi elaborada com aplicativo desenvolvido em FoxPlus, que acessa o banco de dados e calcula os valores limite de cada classe e a cor correspondente para uso no pacote SURFER (arquivo .lvl).

Para diferenciar e salientar as áreas com valores altos nos mapas geoquímicos, foram selecionados os percentis 5, 15, 25, 40, 50, 65, 75, 85, 90, 91, 93, 95, 97, 98 e os valores mínimo e máximo do conjunto de valores estimados. O emprego de escalas de valores com base nos percentis foi adotado e recomendado por Weaver *et al* (1983), Bølviken *et al* (1986), Björklund e Gustavsson (1987) e BGS (1991). A vantagem da utilização desse procedimento é que a escala de valores não sofre a influência de valores excepcionalmente elevados, porventura existentes no grupo amostral, já que conceitualmente os percentis são calculados e se comportam de forma semelhante à mediana. Para salientar as áreas anômalas negativas e positivas, foi adotada uma escala cromática variando desde as cores frias (cinza, preto e azul escuro) até as cores quentes (amarelo, laranja e vermelho), correspondendo à variação dos valores baixos até altos, respectivamente (Licht, 2001c).

# Unidades de medida

Os elementos ou óxidos determinados no IGGE estão expressos nas unidades % (por cento), ppm (parte por milhão) e ppb (parte por bilhão).

As variáveis determinadas no Laboratório de Análise de Solos e Tecidos Vegetais estão expressas segundo a norma mais recente da *International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC. Assim, para as variáveis determinadas por esse laboratório não são utilizadas as unidades ppm (partes por milhão), per mil ou %

Algumas variáveis determinadas nesse laboratório estão expressas em unidades cujo significado é o seguinte:

 ${\rm cmol}_{\rm c}/{\rm dm}^3={\rm centimol}\,{\rm de}\,{\rm carga}\,{\rm por}\,{\rm dm}^3$  (equivalente a  ${\rm cmol}_{\rm c}/{\rm L}\,{\rm ou}\,{\rm cmol}_{\rm c}/{\rm kg}$ ) Assim:

Al cmol dm³ significa 1 centimol de Al³ + carga por dm³ de amostra de solo

C g / dm³ equivale a 1 g C por decímetro cúbico de amostra

Al % = é a % de carga negativa do solo ocupado por Al<sup>3+</sup>

A contagem total por gamaespectrometria é expressa em cps (choques por segundo).

O K por gamaespectrometria é expresso em % (por cento), enquanto eU e eTh são expressos em ppm (partes por milhão).

A susceptibilidade magnética é adimensional.

| Resultados obtidos

# Resultados obtidos

# Caracterização dos parâmetros analisados

Os parâmetros determinados nas amostras de solo foram caracterizados com base em seus estimadores estatísticos (medidas de tendência central e de dispersão) e na sua distribuição espacial no território amostrado.

Para cada variável, é apresentada uma tabela dos estimadores estatísticos calculados com os valores originais, obtidos experimentalmente em laboratório e com os valores nos 8.056 pontos da malha regular, estimados por equações multiquádricas e usados para a construção dos mapas de distribuição das variáveis. Essa tabela permite a comparação dos valores e a constatação da manutenção das características estatísticas antes e depois do procedimento de estimação.

Na leitura dos dados e na interpretação dos resultados, deve ser considerado que muitos elementos químicos foram determinados por laboratórios diferentes, com técnicas analíticas diversas, ou então no mesmo laboratório, mas com técnicas analíticas diferentes. Dessa maneira, quando os valores absolutos ou então estimadores estatísticos de um mesmo elemento forem comparados, é necessário levar em conta que os valores obtidos serão diferentes, já que as técnicas analíticas são planejadas para identificar uma fração ou a especiação do elemento, na forma elementar ou na forma de óxido, teor total ou da fração bio-disponível. Os valores também podem variar em função dos padrões adotados para calibração do instrumental analítico, o que interfere diretamente nos limites inferiores de detecção.

Muitas anomalias regionais ou províncias geoquímicas claramente delineadas pelo Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade (realizado com amostras de sedimentos ativos de drenagem) (Licht, 2001 a) não mostram perfeita coincidência com as feições obtidas no presente levantamento geoquímico de solos. Isso é explicável tanto pela representatividade amostral das áreas das bacias do levantamento anterior e dos pontos do levantamento presente, quanto pelo comportamento geoquímico (mobilidade e dispersão) dos elementos em meios amostrais diversos.

Apesar dessas diferenças, a maioria das feições geoquímicas ficou confirmada e até enfatizada no que diz respeito ao valor absoluto, o que pode ser exemplificado com o caso do mercúrio.

Os textos e pranchas (mapas, figuras, tabelas e gráficos) serão apresentados e classificados na ordem alfabética das variáveis.

### As variáveis analisadas em relação à média global

A presença dos elementos químicos no planeta Terra está condicionada aos processos geoquímicos de migração, dispersão e redistribuição no ambiente primário e no secundário.

Visando estabelecer uma linha média de referência para a abundância dos elementos nos materiais crustais, A. E. Fersman (1883-1945) propôs a unidade *Clarke*, em homenagem ao geoquímico americano F.W. Clarke (1847-1934). Fortescue (1985) atualizou a tabela dos valores do *Clarke* baseado nos dados de abundância crustal de Ronov e Yaroshevsky (1972) e Bowen (1979) citados por Licht (2001c). Esses valores, entretanto, dizem respeito à concentração média dos elementos nas rochas da crosta terrestre e, por isso, não podem ser considerados para efeito de comparação com os dados obtidos em amostras de solo.

Houve grande dificuldade em obter os valores de referência dos elementos nos solos, pois os autores consultados fornecem apenas faixas de variação dos elementos maiores, menores e traço nos mais diversos tipos de solo sob diversos sistemas de classificação, tornando impossível uma consolidação criteriosa e a obtenção de uma média confiável. Consultas feitas diretamente com pesquisadores de renome internacional não tiveram sucesso, como Alina Kabata-Pendias, *Institute of Soil Science and Plant Cultivation*,

Pulawy, Polônia; Freddy Nachtergaele, Land and Water Developement Division, AGLL FAO HQ, Roma, Itália; Ritva Mäkelä-Kurtto, Agricultural Research Center, Jokioninen, Finlândia; Maria Teresa Garcia-González, Grupo de Geoquímica de Solos, Centro de Ciencias Medioambientales, Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, España; Timo Tarvainen, Geological Survey of Finland, Espoo, Finlândia; G. V. Iyengar, Nutritional and Health-Related Environmental Studies Section, International Atomic Energy Agency; Eurípedes Malavolta e Carlos Clemente Cerri, Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP, Piracicaba; Mário Miazawa, IAPAR, Londrina; Otávio Camargo, Instituto Agronômico de São Paulo, Campinas.

Dessa forma, para a construção da Tabela 14 (coluna 7), com os valores médios dos elementos nos solos, foram seguidos os seguintes passos:

a. para a maioria dos elementos-traço, os valores foram obtidos por estimação visual na Figura 14 (Kabata-Pendias & Pendias, 1992);

b. para os elementos maiores, alguns menores e traço que não constam na referência acima, foram considerados os valores apresentados por Koljonen *et al* (1992).

O resumo dos valores obtidos com a análise química das amostras GGRN, sua comparação com os valores médios das rochas da crosta e a média global para os solos são apresentados na Tabela 14.

Os elementos analisados nas amostras das sub-células GGRN, foram categorizados arbitrariamente com base em dois critérios, a seguir apresentados.

### Categorização segundo a abundância absoluta

A primeira categorização (Tabela 15) foi feita com base na abundância absoluta dos elementos analisados no Estado do Paraná (Figura 15). A lista dos elementos, ordenada segundo seu valor médio em ppm, foi dividida arbitrariamente em quatro grupos, cada qual representando uma faixa de abundância.

- Elementos ultra-traço cujos teores são expressos em ppb ou menores que 1 ppm, como Au, Pt, Pd e Hg;
- Elementos-traço cujos teores situam-se entre 1 e 100 ppm, como Be, Mo, Ge, Cu, Zn, As e a maioria das ETR;
- Elementos menores cujos teores situam-se entre 100 e 1000 ppm, como Cr, S, F, Na, P, Mn e Ca;
- Elementos maiores cujos teores situam-se acima de 1000 ppm podendo ser expressos até em %, como Mg, K, Ti, Fe, Al e Si.

# Categorização segundo a abundância relativa

O Clarke de concentração (K) é um índice obtido pela divisão do valor médio do elemento (definido como Clarke local) pela média global do elemento, ambos no mesmo meio amostral. Numericamente isso significa uma padronização das variáveis analisadas, relativamente aos níveis médios de abundância no planeta. Esse índice possibilita, assim, identificar enriquecimentos ou carências com relação aos padrões globais (Figuras 16 e 17).

Esse índice  $\underline{K}$  (Tabela 14, coluna 8) foi usado para a segunda categorização dos elementos analisados nas células GGRN, nos quatro grupos seguintes:

- O primeiro grupo de elementos considerados carentes (<u>K</u> menor que 1) é exemplificado por Na, Ca, Sr, K, Ba e Mg;
- O segundo grupo de elementos com teores considerados normais (<u>K</u> entre 1 e 2) é exemplificado por Zn, Ga, Mn, W, Nb e a maioria dos ETR;
- O terceiro grupo de elementos considerados **abundantes** (<u>K</u> entre 2 e 5) é exemplificado por Au, Fe, Co, Ti e Sc;
- O quarto grupo de elementos considerados **anômalos** (<u>K</u> maior que 5) é constituído apenas por Pt e Pd.

# Caracterização geoquímica dos compartimentos geológicogeomorfológicos

Os cinco compartimentos geológico-geomorfológicos apresentam características gerais de abundância e associação geoquímica compatíveis com a atualidade do conhecimento geológico e metalogenético. A presenca, abundância e associação de alguns elementos, porém, não pode ser interpretada em virtude da inexistência de dados geológicos compatíveis com a complexidade da base de dados geoquímicos. Dessa forma, os valores são apresentados na condição de valores orientativos e assim devem ser considerados (Tabelas 17, 20 e 23).

# A *Planície Litorânea* ficou caracterizada por:

- valores elevados de B, Ba, Bi, Br, Cl, Hg, I, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Se, SiO<sub>2</sub> e W; Al<sub>trocável</sub>, C, AI, AI%; Fe<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>,
- valores médios de Be, Cr, Hf, Sr e Zr; contagem total, eU e K;
- valores baixos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, Cs, Ni, Sn, Ta, Th, Tl e U; eTh; Zn<sub>extraível</sub>, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), S (Soma de bases trocáveis), T (Soma das cargas positivas trocáveis);
- valores muito baixos de Ag, As, Au, C<sub>org</sub>, CaO, Cd, Ce, Co, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd, Ge, Ho, In, La, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Nb, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Sb, Sc, Sm, Tb, Ti, Tm, V, Y, Yb, Zn; susceptibilidade magnética.

#### O *Primeiro Planalto* ficou caracterizado por:

- valores elevados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Ce, Cl, F, Hg, I, K<sub>2</sub>O, La, MgO, Na<sub>2</sub>O, Pb, Pr, Rb, Sb, Se, SiO<sub>2</sub>, Sr, Th, Tl, W e Zr; contagem total, eU, eK, eTh; Al<sub>trocável</sub>, C, Al%, S<sub>extraível</sub>;
- valores acima da média de C, C<sub>org</sub>, Cs, Hf, N, Nd, S, Sn e Tm, Fe<sub>extraível</sub>, H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>;
   valores menores que a média de Ag, CaO, Cr, Eu, Ga, Gd, In, Li e Sm, B<sub>extraível</sub>  $\mathsf{Ca}_{\mathsf{assimil}\mathsf{\acute{a}vel'}},\,\mathsf{K}_{\mathsf{assimil}\mathsf{\acute{a}vel'}},\,\mathsf{Mg}_{\mathsf{assimil}\mathsf{\acute{a}vel'}},\,\mathsf{P}_{\mathsf{assimil}\mathsf{\acute{a}vel'}},\,\mathsf{pH},\,\mathsf{V\%}\,,\,\mathsf{Zn}_{\mathsf{extra\acute{e}vel'}},\,\mathsf{Mn}_{\mathsf{extra\acute{e}vel'}},\,\mathsf{T}\,\,(\mathsf{Soma}\,\,\mathsf{das}\,\,\mathsf{matherity})$ cargas positivas trocáveis);
- valores muito baixos de Au, Cd, Co, Cu, Dy, Er, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ge, Ho, Lu, Mn, Mo, Nb, NI, P, Pd, Pt, Sc, Ta, Tb, Ti, Tm, V, Y, Yb e Zn; susceptibilidade magnética.

#### O **Segundo Planalto** ficou caraterizado por:

- valores elevados de As, B, Ba, Br, F, K,O, Rb, Sb, SiO, Sr, Th, Tl, U, W e Zr;
- contagem total, eU, eTh; Al<sub>trocável</sub>, C, Zn<sub>extraível</sub>, Al%, H<sup>+</sup> + Ál<sup>3+</sup>;

   valores acima da média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Be, Bi, C, C<sub>org</sub>, CI, Hf, I, La, Li, MgO, N, Na<sub>2</sub>O, Pb, Se e Sn; eU; K<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), T (Soma das cargas positivas trocáveis);
- valores menores que a média de Ag, CaO, Cd, Ce, Dy, Er, Ga, Ho, In, Lu, Mo, Nb, Nd, P, Pr, Sm, Ta, Tm, Y e Yb, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, Fe<sub>extraível</sub>, Mn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis);
- valores muito baixos de Au, Co, Cr, Cu, Eu, Fe,O,, Gd, Ge, Hg, Mn, Ni, Pd, Pt, S, Sc, Tb, Ti, V e Zn; susceptibilidade magnética, Cuextraível.

#### O *Terceiro Planalto* ficou caracterizado por:

- valores elevados de CaO, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Ho, In, Lu, Mn, Mo, Ni, P, Pd, Pt, Sc, Ta, Tb, Ti, Tm, V, Yb e Zn; susceptibilidade magnética, C,
- Mg<sub>assimilável</sub>, Zn<sub>extraível</sub>, Cu<sub>extraível</sub>; valores acima da média de Ag, Be, C, C<sub>org</sub>, Eu, Hg, I, La, Li, MgO, N, Nb, Nd, Pr, S, Sm e Yb; Al<sub>trocável</sub>, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, Al%, H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>, S<sub>extraível</sub>,

- valores menores que a média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, Ba, Bi, Br, Ce, Cl, Cs, F, Hf, Na<sub>2</sub>O, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, W e Zr; contagem total, eU, eK, eTh, Passimilável, pH, V% (Saturação de bases);
- valores muito baixos de B, K<sub>2</sub>O e SiO<sub>2</sub>.

O compartimento *Bauru e Caiuá* ficou caracterizado por:

- valores elevados de SiO<sub>2</sub>; C;
- valores acima da média de Ag e B; Zn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>;
  valores menores que a média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi e CaO; eU; Al<sub>trocável</sub>, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), Al%, Mn<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis);
- valores muito baixos de As, Au, Ba, Be, Br, C,  $C_{org}$ , Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe $_2O_3$ , Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In,  $K_2O$ , La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Na<sub>2</sub>O, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr; contagem total, K, eTh e susceptibilidade magnética.

# Caracterização geoquímica dos tipos de solo

Apesar dos diversos sistemas de classificação dos solos não levarem em consideração a presença e abundância de elementos maiores, menores, traço e ultra-traço, estudos de fertilidade agrícola têm abordado com maior fregüência e a devida importância a presença desses elementos. O quimismo do fundo geológico é preponderante nesse aspecto, responsável pela herança geoquímica que os solos recebem da rocha mãe, mas também são de grande importância as resultantes de forcas e os processos do intemperismo e da pedogênese na lixiviação, migração, dispersão e concentração desses elementos no solo. É necessário considerar, ainda, que os limites das unidades de mapeamento de solos raramente coincidem com os limites das unidades geológicas, já que são muito mais dependentes dos processos pedogenéticos do que apenas da rocha mãe. Não obstante, para tentar contribuir com os estudos de pedologia, agronomia e agricultura, os parâmetros analisados foram categorizados nos onze grupos de solos simplificados por IAPAR (2001) sobre o Mapa de Solos do Paraná (Larach et al., 1984) (Figura 7; Tabelas 11, 18, 21 e 24).

### O *Grupo 1 - Terra roxa* ficou caracterizado por:

- valores elevados de Ag,  $Al_2O_3$ , As, B, Ba, Bi, Br, C,  $C_{org}$ , Ce, Cs, F, Hg, I,  $K_2O$ , La, MgO, N,  $Na_2O$ , Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, W e Zr; contagem total, K, eTh;  $AI_{trocável}$ , C,  $\bar{AI}\%$ ,  $H^+ + AI^{3+}$ ;
- valores acima da média de Be, Cd, Cl, Dy, Ga, Gd, Ge, Hf, In, Li, Nb, Nd, Pr, SiO<sub>2</sub>, Sm Ta, Tb, Tm, Y; eU, Zn extraivel, Fe extraivel, Sextraivel, T (Soma das cargas positivas trocáveis);
- valores menores que a média de CaO, Ho, Lu, Ni, P, S, Yb e Zn, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>' K<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases); • valores muito baixos de Au, Co, Cr, Cu, Er, Eu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, Mo, Pd, Pt, Sc, Ti, V;
- susceptibilidade magnética, Cuextraível-

# O Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte ficou caracterizado por:

- valores elevados de Au, CaO, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ho, In, Lu, Mn, Mo, Ni, P, Pd, Pt, Sc, Tb, Ti, Tm, V, Y, Yb e Zn; susceptibilidade magnética, C,
- K<sub>assimilável'</sub> Mg<sub>assimilável'</sub> Zn<sub>extraível'</sub> Cu<sub>extraível'</sub> S (Soma de bases trocáveis); valores acima da média de Be, C, Ge, I, Li, Nb, Nd, Pr, S, Sm, Ta, Fe<sub>extraível'</sub> Mn<sub>extraível'</sub> T (Soma das cargas positivas trocáveis);
- valores menores que a média de Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ba, Bi, Br, Corg, Ce, Cl, Cs, F, Hf, Hg, La, MgO, N, Na,O, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, W e Zr; contagem total, K, eU, eTh; Al<sub>trocável</sub>, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, Al%;
- valores muito baixos de Au, Co, Cu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rb, SiO<sub>2</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases).

# O Grupo 3 - Latossolo Sul ficou caracterizado por:

- ullet valores elevados de  ${\rm Al_2O_3}$ , As, B, Ba, Br, C,  ${\rm C_{org}}$ , Cs, F, I,  ${\rm K_2O}$ , MgO, N,  ${\rm Na_2O}$ , Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Th, Tl,  $\overline{\text{U}}$ ,  $\overline{\text{W}}$  e Zr; contagem total, eTh; Al $_{\text{trocável}}$ , C, Al%;
- valores acima da média de Ag, Be, Bi, Ce, Cl, Hf, La, Li, Nb, Nd, Pr, Se, SiO2, Y; K,
- eU, susceptibilidade magnética; Zn<sub>extraível</sub>, Fe<sub>extraível</sub>, H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>;
   valores menores que a média de CaO, Cd, Cr, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hg, Ho, In, Lu, Mo, P, Sm, Ta, Tb, Tm, Yb,  $B_{\text{extraível'}}$  Ca<sub>assimilável</sub>,  $K_{\text{assimilável}}$ ,  $Mg_{\text{assimilável'}}$  P<sub>assimilável'</sub> pH, V% (Saturação de bases),  $Mn_{\text{extraível'}}$  S<sub>extraível'</sub> S (Soma de bases trocáveis), T (Soma das cargas positivas trocáveis);
- valores muito baixos de Au, Co, Cu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, Ni, Pd, Pt, S, Sc, Ti, V e Zn, Cu<sub>extraível</sub>.

### O *Grupo 4 - Latossolo textura média* ficou caracterizado por:

- valores elevados de SiO<sub>2</sub>, C;
- valores acima da média de Ag, B, Zn<sub>extraível</sub>, Mn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>,
  valores menores que a média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi, CaO; Al<sub>trocável</sub>, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), Al%, S (Soma de bases) trocáveis);
- valores muito baixos de As, Au, Ba, Be, Br, C, C<sub>org</sub>, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K<sub>2</sub>O, La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Na<sub>2</sub>O, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr; contagem total, K, eU, eTh, susceptibilidade magnética,  $Cu_{extraível}$ ,  $Fe_{extraível}$ ,  $H^+ + AI^{3+}$ , T (Soma das cargas positivas trocáveis).

### O *Grupo 5 - Podzólico arenoso* ficou caracterizado por:

- valores elevados de As, Ba, Be, Bi, Br, Ce, Cs, F, Hg, I, In, K2O, La, MgO, Na2O, Nd, Pb, Pr, Rb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, W e Zr; contagem total, K, eTh; Al, Tocasel, C, Al%,  $Fe_{extraível}$ ,  $H^+ + Al^{3+}$ ;
- valores acima da média de Au, Be, C, C<sub>oro</sub>, CaO, Cd, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, Li, Lu, Mo, N, Nb, S, Sb, SiO<sub>2</sub>, Sm, Ta, Tb, Tm, Y, Yb; eU, Zn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>,
- valores menores que a média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P, Sc, Zn, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), Mn<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis);
- valores muito baixos de Au, CaO, Co, Cr, Cu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, Ni, Pd, Pt, Ti, V; susceptibilidade magnética, Cu<sub>extraível</sub>.

## O *Grupo 6 - Podzólico Norte* ficou caracterizado por:

- ullet valores elevados de Cl, Co, Cr, Fe $_2$ O $_3$ , In, Mn, P, Sc, Ti, V e Zn; Al $_{
  m trocavel}$ , C, Mg $_{
  m assimilavel}$ / K<sub>assimilável</sub>, Zn<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis), T (Soma das cargas positivas
- valores acima da média de Au, Be, C, C<sub>org</sub>, CaO, Cd, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Ga, Gd, Ge, Hg, Ho, I, La, Li, Lu, MgO, Mo, N, Nb, Nd, Ni, Pd, Pr, Pt, S, Se, Sm, Ta, Tb, TI,
- Tm, Y, Yb; eU,  $Ca_{assimil\acute{a}vel'}$   $Cu_{extra\acute{t}vel'}$   $Fe_{extra\acute{t}vel'}$   $H^+ + Al^{3+}$ ; valores menores que a média de Ag, As, B, Ba, Bi, Br, Ce, Hf,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ , Pb, Rb, Sb, SiO<sub>2</sub>, Sn, Sr, Th, U, W, Zr; contagem total, K, eTh, susceptibilidade magnética, B<sub>extraível</sub>, P<sub>assimilável</sub>, V% (Saturação de bases), Mn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>,
- valores muito baixos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# O Grupo 7 - Cambissolo ficou caracterizado por:

- valores elevados de SiO<sub>2</sub>, C;
- valores acima da média de B, pH, Zn<sub>extraível</sub>, Mn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>;
  valores menores que a média de Ag, CaO, Ce, Mn; K; Al<sub>trocável</sub>, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>
- K<sub>assimilável'</sub> Mg<sub>assimilável'</sub> P<sub>assimilável'</sub>, V% (Saturação de bases), S (Soma de bases trocáveis);
   valores muito baixos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, Au, Ba, Be, Bi, Br, C, C<sub>org</sub>, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K<sub>2</sub>O, La, Li, Lu, MgO, Mo, N, Na<sub>2</sub>O, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr; contagem total, eU, eTh, susceptibilidade magnética, Al%,  $Cu_{extraível'}$   $Fe_{extraível'}$   $H^+ + Al^{3+}$ , T (Soma das cargas positivas trocáveis).

### O *Grupo 8 - Litólico* ficou caracterizado por:

- valores elevados de Ag, CaO, SiO<sub>3</sub>; C;
- valores acima da média de B, B<sub>extraível</sub>, K<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, pH, Zn<sub>extraível</sub>
  valores menores que a média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au, Co, Cr, Cu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, Ni, Pd, Pt, S, Sc, Ti, V; eU, susceptibilidade magnética; Al<sub>trocável</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, V% (Saturação de bases), Mn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis);

 valores muito baixos de As, Ba, Be, Bi, Br, C, Corg, Cd, Ce, Cl, Cs, Dy, Er, Eu, F, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K2O, La, Li, Lu, MgO, Mo, N, Na2O, Nb, Nd, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, W, Y, Yb, Zn, Zr; contagem total, K, eTh, Al%,  $Cu_{extraível}$ ,  $Fe_{extraível}$ ,  $H^+ + Al^{3+}$ , T (Soma das cargas positivas trocáveis).

# O Grupo 9 - Litólico bom ficou caracterizado por:

- valores elevados de B, Ba, K<sub>2</sub>O, Rb, SiO<sub>2</sub>; Al<sub>trocável</sub>, C, Zn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>
  valores acima da média de As, Br, C, Ce, Cl, Cs, F, Hg, La, Na<sub>2</sub>O, Sb, Se, Sr, Th,
- TI, U, W; contagem total, K, eU, eTh,  $K_{assimil\acute{a}vel}$ ,  $Mg_{assimil\acute{a}vel}$ , Al%,  $H^+ + Al^{3+}$ ; valores menores que a média de Ag,  $Al_2O_3$ , Be, Bi,  $C_{org}$ , CaO, Hf, I, In, Li, MgO, N, Nd, P, Pb, Pr, S, Sm, Sn, Zr;  $B_{\text{extraível}}$ ,  $Ca_{\text{assimilável}}$ ,  $P_{\text{assimilável}}$ , pH, V% (Saturação de bases),  $Fe_{\text{extraível}}$ , Mn $_{\text{extraível}}$ , S (Soma de bases trocáveis), T(Soma das cargas positiva de la companion of the companion of th tivas trocáveis);
- valores muito baixos de Au, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Ho, Lu, Mn, Mo, Nb, Ni, Pd, Pt, Sc, Ta, Tb, Ti, Tm, V, Y, Yb, Zn; susceptibilidade magnética, Cu<sub>extraível</sub>.

### O *Grupo 10 - Orgânico* ficou caracterizado por:

- valores elevados de Ag, B, SiO<sub>2</sub>, C;
- valores acima da média de , B<sub>extraível</sub>, Zn<sub>extraível</sub>, Mn<sub>extraível</sub>;
  valores menores que a média de CaO, K<sub>2</sub>O; eTh; Al<sub>trocável</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub> Mg<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), Cu<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis);
- valores muito baixos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, Au, Ba, Be, Bi, Br, C, C<sub>orq</sub>, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Na<sub>2</sub>O, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, TI, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr; contagem total, K, eU, susceptibilidade magnética, AI%,  $Fe_{extra(vel)}$ ,  $H^+ + AI^{3+}$ , (Soma das cargas positivas trocáveis).

# O Grupo 11 - Sedimentar eutrófico ficou caracterizado por:

- valores elevados de Au, CaO, Co, Cr, Cu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ge, In, Li, Mn, Ni, Pd, Pt, S, Sc, Ti, V e Zn; susceptibilidade magnética, C, K<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, %, Zn<sub>extraível</sub>, Cu<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis);
- valores acima da média de Be, C, C<sub>org</sub>, Cd, Cl, Ga, MgO, Mo, N, P, Tm; Al<sub>trocável</sub>, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, Mn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>, T (Soma das cargas positivas trocáveis);
   valores menores que a média de Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, Bi, Br, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, F, Gd,
- Hg, Ho, I, La, Lu, Na,O, Nb, Nd, Pr, Sb, Se, Sm, Ta, Tb, Tl, U, W, Y, Yb; K, eU,  $P_{assimilável'}$  pH, V% (Saturação de bases),  $Fe_{extraível'}$  H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>;
- valores muito baixos de B, Ba, Hf, K<sub>2</sub>O, Pb, Rb, SiO<sub>2</sub>, Sn, Sr, Th, Zr; contagem total, eTh, AI%.

# Caracterização geoquímica do uso do solo

É um fato conhecido que a ocupação e o uso do solo pelo homem introduzem ou retiram uma importante carga de elementos químicos dessa matriz organo-mineral. Essa alteração das condições geoguímicas naturais ocorre devido a uma enorme gama de possibilidades, desde a simples presenca de grupos humanos até o uso de produtos da mais moderna tecnologia. Esses impactos geoquímicos ocorrem de maneira diversa em florestas nativas, reflorestamentos, áreas agrícolas e nas concentrações urbanas. Visando contribuir com os estudos de caracterização e diagnóstico ambiental, as médias dos parâmetros analíticos obtidos pelo presente projeto foram estabelecidas para os nove tipos de uso do solo simplificados pela SEMA (1995) (Figura 9; Tabela 12) acrescidos das áreas de ocupacão urbana. É importante salientar que as relações entre a presença e a abundância dos parâmetros analisados e o uso do solo devem ser consideradas com extremo cuidado. servindo como referências para estudos e investigações que visem confirmar e explicar as relações de causa-efeito desses relacionamentos, se devido à herança geoquímica recebida da rocha mãe ou se superimpostos pelo uso do solo pelo homem (Tabelas 19, 22 e 25).

As áreas com predominância de *florestas* ficaram caracterizadas por:

- valores elevados de Bi, Hg, I, S, Se e W; Al<sub>trocável</sub>, C, Al%, H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>;
- valores acima da média de Ag, Al, O3, As, Ba, Be, Br, C, Corg, Cd, Ce, Cl, Cr, Cs, Dy, Eu, F, Ga, Gd, Ge, Hf, In,  $K_2O$ , La, Li, MgO, Mo, N, Na $_2O$ , Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, SiO $_2$ , Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, U, Zn e Zr; contagem total, K, eU, eTh, Mg<sub>assimilável</sub>, Zn<sub>extraível</sub>, Fe<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>, T (Soma das cargas positivas trocáveis);
  • valores menores que a média de Au, B, CaO, Co, Cu, Er, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho, Lu, Mn, P, Pt,
- Sb, Sc, Ti, Tm, V, Y e Yb; susceptibilidade magnética, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), Cu<sub>extraível</sub>, Mn<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis);
- valores muito baixos de Pd.

As áreas com predominância de *manguezais* ficaram caracterizadas por:

- valores elevados de B, Ba, Bi, Br, Cl, Hg, I, K2O, Na2O, Rb, S, Se, SiO2 e W; Al<sub>trocável</sub>, C, Al%;
- valores acima da média de Ce, Cr, Hf, MgO, Sr e Zr; contagem total, K, eU,  $Zn_{extraivel}$ ,  $Fe_{extraivel}$ ,  $H^+ + AI^{3+}$ ,  $S_{extraivel}$ ; • valores menores que a média de  $AI_2O_3$ , Au, C, Cs, Eu, F, In, La, Ni, Pb, Pr, Sn, Ta
- e Th; eTh;  $B_{\text{extraível'}}$ ,  $Ca_{\text{assimilável'}}$ ,  $K_{\text{assimilável'}}$ ,  $Mg_{\text{assimilável'}}$ ,  $P_{\text{assimilável'}}$ , PH, V% (Saturação de bases),  $Cu_{\text{extraível'}}$ ,  $Mn_{\text{extraível'}}$ , T(Soma das cargas positivas trocáveis);
- valores muito baixos de Ag, As, Au, Corg, CaO, Cd, Co, Cu, Dy, Er, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Ho, Li, Lu, Mn, Mo, N, Nb, Nd, P, Pd, Pt, Sb, Sc, Sm, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, Y, Yb e Zn; susceptibilidade magnética; S (Soma de bases trocáveis).

As áreas com predominância de **restingas** ficaram caracterizadas por:

- valores elevados de B, Ba, Cl, Hg, I, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, S, SiO<sub>2</sub>; Al<sub>trocável</sub>, C, Al%, Fe<sub>extraível</sub>,  $S_{\text{extraível}};$
- valores acima da média de Bi, Br, Cr, Rb, W e Zr; eU;
- valores menores que a média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Be, C, Cs, Eu, Ni, Sn, Sr, Ta, Th, Tl e U; contagem total, K, eTh, B<sub>extraível</sub>, Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), Zn<sub>extraível</sub>, H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>, Mn<sub>extraível</sub>;

  • valores muito baixos de Ag, As, Au, C<sub>org</sub>, CaO, Cd, Ce, Co, Cu, Dy, Er, F, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Nb, Nd, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Sb,
- Sc, Se, Sm, Tb, Ti, Tm, V, Y, Yb e Zn; susceptibilidade magnética, Cu<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis), T (Soma das cargas positivas trocáveis).

As áreas com predominância de vegetação secundária ficaram caracterizadas por:

- valores elevados de F e Na<sub>2</sub>O; Al<sub>trocável</sub>, C, Mg<sub>assimilável</sub>, Zn<sub>extraível</sub>, H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>;
   valores acima da média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, C, C<sub>org</sub>, CaO, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K<sub>2</sub>O, La, Li, Lu, MgO, Mn, N, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Th, Ti, TI, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr; contagem total, K, eU, eTh, Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, K AI%, Cu<sub>extraível</sub>, Fe<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis), T (Soma das cargas positivas trocáveis);
- valores menores que a média de Ag, Cd, Mo, SiO<sub>2</sub>; susceptibilidade magnética, B<sub>extraível</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), Mn<sub>extraível</sub>,
- valores muito baixos de nenhuma das variáveis.

As áreas com predominância de reflorestamentos ficaram caracterizadas por:

- valores elevados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, B, Cs, F, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Rb, Sb, Se, Th, Tl, U e W; contagem total, eTh;  $AI_{trocável}$ , C, AI%,  $H^+ + AI^{3+}$ ;
- valores acima da média de Ag, Ba, Be, Bi, Br, C, C<sub>ora</sub>, Ce, Cl, Hg, I, Li, MgO, N, Pb,
- SiO<sub>2</sub>, Sn, Sr e Zr; K, eU, Zn<sub>extraível</sub>, Fe<sub>extraível</sub>,

   valores menores que a média de Au, CaO, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Nd, P, Pr, Sm, Ta, Tb, Tm, Y e Yb; susceptibilidade magnética, B<sub>extraivel</sub>/ Ca<sub>assimilável</sub>, K<sub>assimilável</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), Mn<sub>extraível</sub>, S<sub>extraível</sub>, T (Soma das cargas positivas trocáveis);
- valores muito baixos de Cd, Co, Cr, Cu, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hf, Mn, Ni, Pd, Pt, S, Sc, Ti, V e Zn, Cu<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis).

As áreas com predominância de *pastagens* ficaram caracterizadas por:

- valores elevados de B e SiO<sub>2</sub>, C, Zn<sub>extraível</sub>;
- valores acima da média de Âg; Al<sub>trocável</sub>, S<sub>extraível</sub>;
  valores menores que a média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, CaO, Eu, Lu, Mn, Pb e Pd; eU, susceptibilidade magnética,  $B_{\text{extraível'}}$   $Ca_{\text{assimilável'}}$   $K_{\text{assimilável'}}$   $Mg_{\text{assimilável'}}$   $P_{\text{assimilável'}}$  pH, V% (Saturação de bases), AI%,  $Cu_{\text{extraível'}}$   $Mn_{\text{extraível'}}$  S (Soma de bases trocáveis), T (Soma das cargas positivas trocáveis);
- valores muito baixos de Au, Ba, Be, Br, C, Corg, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, F, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K<sub>2</sub>O, La, Li, MgO, Mo, N, Na<sub>2</sub>O, Nb, Nd, Ni, P, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, TI, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr; contagem total, K, eTh, Fe<sub>extraivel</sub>, H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>, T(Soma das cargas positivas trocáveis).

As áreas com predominância de agricultura cíclica ficaram caracterizadas por:

- valores elevados de In; Al<sub>trocável</sub>, C, Mg<sub>assimilável</sub>, Zn<sub>extraível</sub>;
   valores acima da média de Be, Br, C, C<sub>org</sub>, CaO, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, I, La, Li, MgO, Mn, Mo, N, Na<sub>2</sub>O, Nb, Nd, Ni, P, Pd, Pr, Pt, S, Sb, Sc, Sm, Sn, Ta, Tb, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr; contagem total, eU, eTh, susceptibilidade magnética,  $B_{\text{extraível'}}$   $Ca_{\text{assimilável'}}$   $K_{\text{assimilável'}}$   $Cu_{\text{extraível'}}$   $Fe_{\text{extraível'}}$   $Mn_{\text{extraível'}}$  S (Soma de bases trocáveis), T (Soma das cargas positivas trocáveis);
- valores menores que a média de Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As, B, Ba, Bi, Hg, K<sub>2</sub>O, Pb, Rb, Se, SiO<sub>2</sub>, Sr, Th; K, P<sub>assimilável</sub>, pH, V% (Saturação de bases), AI%, H<sup>+</sup> + AI<sup>3+</sup>, S<sub>extraível</sub>; • valores muito baixos de nenhuma das variáveis.

As áreas com predominância de *ocupação urbana* ficaram caracterizadas por:

• valores elevados de As, Ba, Be, Ce, F, Hg, K2O, Na2O, Pb, Pr, Rb, Sb, Sr, Tl e W; eTh, C Al<sub>trocável</sub>, B<sub>extraível</sub>, Mg<sub>assimilável</sub>, Zn<sub>extraível</sub>;

- valores acima da média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B, Bi, Br, C, C<sub>org</sub>, Cl, Cs, Eu, Hf, I, In, La, Li, MgO, Nd, Sm, Sn, Th, U e Zr; contagem total, eU, S<sub>extraível</sub>;
  valores menores que a média de Ag, CaO, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Ga, Ge, Ho, Lu,
- valores menores que a média de Ag, CaO, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Ga, Ge, Ho, Lu, Mn, Mo, N, Nb, Ni, Pd, S, Sc, Ta, Tb, Tm, Y, Yb, Zn; K, susceptibilidade magnética, Al%, Cu, Fe, H+ + Al3+, Mn, S (Soma de bases trocáveis);
- ca, Al%, Cu<sub>extraível</sub>, Fe<sub>extraível</sub>, H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>, Mn<sub>extraível</sub>, S (Soma de bases trocáveis);
   valores muito baixos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd, P, Pt, Se, SiO<sub>2</sub>, Ti e V, T (Soma das cargas positivas trocáveis).

# Caracterização de algumas áreas de risco geoquímico ambiental e sanitário

Os dados produzidos pelo projeto foram obtidos em amostras planejadas para fornecer uma visão regional, não tendo a capacidade de identificar regiões de risco ou impactos ambientais de pequenas dimensões.

Diversos metais considerados como potencialmente perigosos à fauna e flora foram determinados com limites de detecção excepcionalmente baixos, porém com ataques/extrações muito fortes ou "totais". Assim, a delimitação de áreas de risco devido a presença de elementos na forma trocável ou facilmente extraível do solo pode ser feita de maneira direta somente com as análises realizadas no Laboratório de Química de Solos e Tecidos Vegetais do IAPAR-Londrina.

A tabela de concentrações fitotóxicas de metais em solos e de valores de intervenção para solos, apresentada por Casarini *et al* (2001) para o Estado de São Paulo refere-se apenas ao horizonte A, restringindo-se a 12 metais, a saber: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb e Sb, além de diversos compostos orgânicos, não determinados pelo presente projeto.

Não obstante essas dificuldades, consideramos importante esboçar algumas áreas onde a presença de metais potencialmente perigosos podem constituir risco à biota, enfatizando, porém, a necessidade de estudos de detalhe para determinação da bio-disponibilidade desses metais nessas localidades.

Para esse diagnóstico foram adotados os limites estabelecidos na Tabela 5.3 de Casarini *et al* (2001), identificados nos textos abaixo como *valores de alerta*, para cada um dos metais de interesse.

**Antimônio** – Não foram determinados valores maiores que o estabelecido como valor de alerta (2,0 mg/kg), sendo o máximo obtido 1,81 ppm. As regiões identificadas em laranja e vermelho no mapa geoquímico do Sb (Figura 35a) merecem exame mais detalhado.

*Arsênio* – O valor máximo obtido pelo projeto (29,40 ppm) é o dobro do *valor de alerta* (15 mg/kg). A pequena mancha localizada no vale do Ribeira, no limite Paraná–São Paulo, coincide com a área de estudo de pesquisadores da UNICAMP, UEL e Instituto Adolpho Lutz, que avaliaram os efeitos das mineralizações de Au-As e a ocorrência endêmica de agravos à saúde humana. Entretanto não só essa região, mas também a grande mancha anômala na região central do Segundo Planalto (Figura 36a) merece investigações de maior profundidade, para determinar a natureza e a biodisponibilidade desse metal. As pequenas manchas, uma a Leste de Pato Branco e outra a Oeste de Cascavel, também merecem ser investigadas, apesar dos teores serem mais baixos (cerca de 12 ppm).

**Bário** – o valor máximo obtido (502 ppm) é três vezes mais elevado que o valor de alerta (150 mg/kg ou 150 ppm). No mapa geoquímico (Figura 37a), as áreas desenhadas em azul claro, verde, laranja e amarelo apresentam teores de Ba mais altos que o valor de alerta.

**Cádmio** – O valor máximo obtido (457 ppb) é um sexto do *valor de alerta* (3 mg/kg ou 3.000 ppb). Na escala do projeto não ficou configurada nenhuma área de risco.

**Chumbo** – O valor máximo obtido (45 ppm) é menos que a metade do *valor de alerta* (100 mg/kg ou 100 ppm). Na escala do projeto não ficou configurada nenhuma área de risco.

**Cobalto** – O valor máximo obtido (61,90 ppm) é o dobro do *valor de alerta* (25 mg/kg ou 25 ppm). Esses teores estão relacionados às rochas ígneas básicas com elevados teores de Co da Formação Serra Geral, na porção central do Terceiro Planalto (Figura 53a)

**Cobre** – O valor máximo obtido (318,80 ppm) é cinco vezes mais alto que o *valor de alerta* (60 mg/kg ou 60 ppm). A mancha anômala notável no mapa geoquímico está relacionada com rochas ígneas básicas da Formação Serra Geral, na porção central do Terceiro Planalto (Figura 54a).

**Cromo** - O valor máximo obtido (230 ppm) é três vezes mais alto que o valor de alerta (75 mg/kg ou 75 ppm). Esses teores elevados estão relacionados às rochas ígneas

básicas com elevados teores de Cr da Formação Serra Geral, na porção central do Terceiro Planalto, bem como com rochas de filiação ultrabásica do Complexo Serra Negra, no extremo Norte da Serra do Mar (Figura 57a).

Mercúrio - O valor máximo obtido (160,7 ppb) é três vezes menor que o valor de alerta (0,5 mg/kg ou 500 ppb). As anomalias identificadas no mapa de distribuição do Hg (Figura 87a), entretanto, caracterizam a região do Vale do Ribeira como fortemente anômala. Esses teores elevados, mesmo se considerada a escala regional do projeto, devem ser investigados em profundidade, pois os teores de mercúrio nos minérios sulfetados do Vale do Ribeira são reconhecidamente altos (até 18 ppm Hg em minério tipo sulfeto macico na mina Perau e até 17 ppm Hg em minério baritífero também nessa mina). Na mina Canoas foram registrados teores de até 11.600 ppb Hg. Nos minérios dos depósitos do tipo "epigenético" ou "tipo Panelas" também foi registrada a presença de mercúrio, indo desde a presença de cinábrio (Panelas), de altos teores de mercúrio em esfalerita (Furnas), ou de mercúrio em sulfo-arsenietos ou sulfo-antimonietos de prata (série tetraedritatennantita e outros minerais com nomenclatura variada), onde geralmente é dito que o Hg substitui o Zn (com. pessoal Elias C. Daitx, 2004). Os processos de beneficiamento dos minérios de chumbo e zinco podem ter liberado quantidades significativas de Hq para a atmosfera e provocado agravos à fauna e flora ainda não estudados e diagnosticados. Todos os estudos dirigidos aos agravos à saúde humana causados pela indústria mineral na região avaliaram apenas o Pb e o As, ainda não considerado o Hg como um fator de risco ou de impacto.

*Molibdênio* - O valor máximo obtido (3,17 ppm) é dez vezes menor que o *valor de alerta* (30 mg/kg ou 30 ppm). As manchas anômalas observáveis no mapa geoquímico do Mo (Figura 88a) estão relacionadas provavelmente às rochas de filiação intermediária a ácida da Formação Serra Geral (Membro Chapecó e Membro Palmas) no Terceiro Planalto.

**Níquel** - O valor máximo obtido (87 ppm) é três vezes maior que o valor de alerta (30 mg/kg ou 30 ppm). A mancha anômala notável no mapa geoquímico (Figura 91a) está relacionada às rochas ígneas básicas da Formação Serra Geral, na porção central do Terceiro Planalto.

**Prata** - O valor máximo obtido (78 ppb) é vinte e cinco vezes menor que o valor de alerta (2 mg/kg ou 2.000 ppb). Na escala do projeto não ficou configurada nenhuma área de risco.

**Selênio** - O valor máximo obtido (2,84 ppm) é duas vezes menor que o *valor de alerta* (5 mg/kg 5 ppm). Na escala do projeto não ficou configurada nenhuma área de risco.

**Zinco** - O valor máximo obtido (124 ppm) é duas vezes menor que o *valor de alerta* (300 mg/kg ou 300 ppm). Na escala do projeto não ficou configurada nenhuma área de risco.

# Caracterização geoquímica de algumas áreas de interesse exploratório

A escala regional do projeto e o espaçamento entre as amostras coletadas não permitem uma avaliação precisa das anomalias geoquímicas, nem a localização de depósitos ou ocorrências minerais. Os mapas geoquímicos, entretanto, têm a capacidade de apontar grandes manchas anômalas, onde a associação de elementos indicadores e farejadores indicam áreas com potencial para conter mineralizações. Essas áreas com potencial exploratório merecem investigações detalhadas, com coleta de amostras em malha mais densa e análises químicas com a qualidade das produzidas pelo presente projeto.

**Ouro** – Em escala regional, a área com maior potencialidade para conter mineralizações auríferas é a do centro da Formação Serra Geral, entre Guaraniaçu e Jandaia do Sul (Figura 93a), cujos teores ultrapassam os obtidos na região do Primeiro Planalto com diversas ocorrências e minas em atividade e inativas. Devido a esse motivo e às grandes dimensões, é uma região de interesse para pesquisa desse metal.

MGP (Metais do Grupo da Platina) – Os mapas geoquímicos da Pt (Figura 95a) e Pd (Figura 94a), bem como do Cr, Ni e S (Figuras 57a, 91a e 59a), mostram que a porção Centro-sul da Formação Serra Geral tem a potencialidade reforçada e comprovada para esses metais, como já havia sido indicado pelos dados do Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade do Estado do Paraná (Licht, 2001a, c).

Os dois exemplos acima, delimitando áreas de elevada potencialidade para bens minerais de elevado valor e interesse, são apenas duas possibilidades de aplicação dos dados obtidos pelo projeto para exploração mineral.

Acidez

O termo pH (ou potencial hidrogeniônico) se refere à alcalinidade ou acidez de um meio qualquer ou solução aquosa. Estes meios consistem de elementos dissolvidos em formas iônicas. A reação desta solução, se ácida, neutra ou alcalina, tem um efeito marcado na disponibilidade dos elementos minerais nas raízes das plantas (Barger, 2004).

A escala de pH varia de 1 a 14. A acidez aumenta dos valores 7 até 1 e a alcalinidade de 7 até 14. Quando há alta concentração de íons hidrogênio ( $H^+$ ), a solução torna-se ácida (pH < 7,0). Se houver mais íons hidroxila ( $OH^-$ ), a solução se tornará alcalina (pH > 7,0). O equilíbrio entre estes íons resulta num pH neutro (pH = 7,0).

As condições de pH, para a maioria dos corpos rochosos, variam entre 5,5 e 6,2, isto é, levemente ácidos. Esta taxa representa a melhor média de pH para a disponibilização de elementos essenciais às plantas. Flutuações extremas entre valores altos e baixos de pH podem causar deficiência de nutrientes (Barger, 2004).

O íon H<sup>+</sup> no solo está em equilíbrio dinâmico entre as formas trocáveis e solúveis. O grupo carboxílico da matéria orgânica é o principal responsável pelo poder tampão do solo, assim, os solos que apresentam maior teor de matéria orgânica possuem maior poder tampão.

A maior importância do pH do solo no crescimento e desenvolvimento vegetal está relacionada à sua influência sobre a disponibilidade de nutrientes essenciais, assim como na disponibilização de íons tóxicos (Brady, 1974). A disponibilidade do ferro, manganês e zinco tende a diminuir à medida que o pH se eleva de aproximadamente 5,0 para 7,5 ou 8,0.

# Hq

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

A faixa de variação dos valores de pH mostra que o horizonte B dos solos do Paraná varia de muito ácidos (pH = 3,7) até quase neutros (pH = 6,7). Os valores médio e mediano do pH de 4,55 e 4,3, respectivamente, caracterizam os solos paranaenses como ácidos (Tabela 26).

A comparação dos valores médios nos *com*partimentos geológico-geomorfológicos (Tabela 23) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores do pH são:

> baixos na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação dos valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores do pH são:

 médios nos Grupo 7 - Cambissolo e Grupo 8 - Litólico;  baixos nos Grupo 1 - Terra roxa, Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 -Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 -Sedimentar eutrófico.

A comparação dos valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 25) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores do pH são:

 baixos nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.

# Acidez potencial $(H^+ + AI^{3+})$

A acidez potencial deve-se à presença dos íons H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup> que estão nos pontos de troca não ocupados por bases trocáveis e que estão adsorvidos principalmente na matéria orgânica do solo, que não são extraídos pela solução neutra de KCI 0,1 M. Esses íons são deslocados com a solução de acetato de cálcio a pH 7,0.

O valor ideal desse parâmetro é zero. Quanto maior for o valor da acidez potencial, maior será a acidez do solos, traduzindo-se em todas as conseqüências nocivas para a agricultura.

A acidez potencial é também chamada de acidez total, acidez extraível ou acidez trocável.

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=7,08~\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) (Tabela 27) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 23) mostra que os valores de H $^+$  + Al $^3$ + são:

- mais elevados que a média no Segundo Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea,
   Primeiro Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=7.08~\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) mostra que os valores de H $^+$  + Al $^{3+}$  são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 -Latossolo Sul, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 -Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 7 -Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 -Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=7.08~\text{cmol}_{c}/\text{dm}^{3}$ ) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 25) mostra que os valores do  $H^{+}+Al^{3+}$  são:

- mais elevados que a média nos tipos Flo-
- resta, Manguezal, Vegetação secundária e Reflorestamento;
- semelhantes à média nos tipos Restinga, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Alumínio (A)

### Características geoquímicas

O alumínio é um elemento metálico que ocorre na natureza nos estados de oxidação +1 e +3. Depois do oxigênio e do silício, é o elemento mais importante nas rochas da crosta terrestre, com abundância média de 8% (Koljonen *et al*, 1992).

O único íon estável, Al<sup>3+</sup>, é conhecido por formar ligações que resultam em óxidos. Durante o intemperismo de minerais primários, uma série de hidróxidos de cargas e composições variadas (desde Al(OH)<sup>2+</sup> até Al(OH)<sub>6</sub><sup>3-</sup>) são formadas, tornando-se integrantes das estruturas de argilominerais (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de alumínio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (50.000), no sol (60.000), nos meteoritos carbonosos (9.300.000), nas rochas crustais (82.000.000), na água do mar (5) e nos seres humanos (900).

O alumínio não ocorre no estado nativo e pode ser obtido a partir dos minerais da bauxita  $(AI_2O_3.H_2O)$ , criolita  $(Na_3AIF_6)$ , nefelina  $[(Na,K)AISiO_4]$ , alunita  $[KAI_3(SO_4)_2(OH)_6]$  e leucita  $(KAISi_2O_6)$  (Branco, 1982).

Sua concentração nas rochas mostra as seguintes variações: 8,3% nos gabros, 7,3% nos granitos e 9,1% nos mica xistos. O alumínio está presente nos minerais silicatados, podendo estar combinado com Fe, metais alcalinos e alcalino-terrosos. Especialmente em minerais máficos, pode ser substituído completa ou parcialmente, dentro do retículo cristalino, por Fe, Ti e Cr. Os feldspatos e os minerais máficos que contêm Al e Ca são facilmente intemperizados, enquanto os feldspatos potássicos e plagioclásios sódicos são mais resistentes. Os sedimentos residuais contêm em média cerca de 2,5% de alumínio. O alumínio dissolvido é enriquecido nos sedimentos, geralmente nas frações argilosas e, por isso, suas concentrações são elevadas nas rochas ricas em argilominerais, como folhelhos e mica xistos. Sob condições climáticas tropicais, o alumínio migra lentamente, concentrando-se na forma de bauxita, que é a principal fonte industrial desse metal. Nas lateritas, o Al é enriquecido junto ao Fe (Koljonen et al, 1992).

# Fontes artificiais e uso

O alumínio pode ser liberado nas operações de fabricação de utensílios domésticos, industriais e materiais de construção. A limpeza de utensílios domésticos (p.ex. panelas) com palha de aço libera micro-partículas de alumínio; da mesma maneira, águas tratadas e fluoretadas apresentam poder corrosivo sobre os utensílios domésticos de alumínio. Outros usos mais específicos podem ser cita-

dos: decorações externas de prédios, ligas usadas em aviões e foguetes, a alumina é usada na fabricação de vidros e refratários. Na indústria de jóias são utilizados o coríndon e suas variedades rubi e safira (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O teor limite de Al para a água potável é estabelecido pela US-EPA (*United States - Environmental Protection Agency*) em 0,2 mg/L, já que teores mais elevados prejudicam o gosto e o cheiro da água. O papel desempenhado pelo alumínio na fisiologia humana não é bem conhecido. Embora o metal seja ingerido através dos alimentos e da água, acreditase que grande parte seja eliminada. O Al foi detectado nas células do cérebro de pacientes com mal de Alzheimer, muito embora a relação de causa e efeito entre a presença do metal e a doença ainda não esteja clara (ATSDR, 1999).

Apesar do alumínio ser um constituinte do pigmento das plantas, não é um nutriente essencial, e, pelo contrário, quando presente em excesso e na forma iônica, é prejudicial e tóxico (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,39 mg/dm³, nos ossos 4 a 27 mg/kg, no fígado 3 a 23 mg/kg e nos músculos 0,7 a 28 mg/kg. A quantidade média de Al numa pessoa de 70 kg é de 60 mg e a ingestão diária é de 2,45 mg/kg. A dosagem de 5 mg é considerada como tóxica (Winter, 1998).

$$Al_2O_3$$

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o  $Al_2O_3$  ( $\bar{x}=23,28\%$ ) (Tabela 28) pode ser considerado como um constituinte de abundância normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=23,28\%$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Al $_2$ O $_3$  são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea, Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=23,28\%$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 3 - Latossolo Sul;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 4 - Latossolo

textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;

 menores que a média nos Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 7 - Cambissolo e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=23,28\%$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são:

- mais elevados que a média no tipo Reflorestamento;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.

# ΑI

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

A média dos valores de alumínio é de 39,12% (Tabela 29), indicando que cerca de 40% da carga negativa dos solos é ocupada por alumínio.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 39,12\%$  Al) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 23) mostra que os valores do Al% são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média no Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 39,12\%$  Al) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) mostra que os valores do Al% são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 9 - Litólico bom;
- menores que a média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 39,12\%$  Al) com os valores médios

nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 25) mostra que os valores do Al% são:

- mais elevados que a média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga e Reflorestamento;
- semelhantes à média nos tipos Vegetação secundária, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.

# AI trocável

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Os valores de Al<sub>trocável</sub> apresentam uma média aritmética de 1,34 cmol<sub>c</sub>/dm³ (Tabela 30), o que significa que os solos do Paraná apresentam teores elevados sob o ponto de vista agronômico.

A comparação dos valores médios nos *com*partimentos geológico-geomorfológicos (Tabela 23) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores Al<sub>trocável</sub> são:

- altos na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- médios no Terceiro Planalto;
- baixos nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação dos valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores do Al<sub>trocável</sub> são:

- altos nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 -Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 9 - Litólico bom;
- médios nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- baixos nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação dos valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 25) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores do Al<sub>trocável</sub> são:

- altos nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento e Agricultura cíclica;
- médios nos tipos Pastagem e Área urbana.

Antimônio (Sb)

#### Características geoquímicas

O antimônio tem características químicas tanto de metal quanto de não-metal. Na natureza ocorre nos estados de oxidação -3, 0, +3, +4 e +5, mas principalmente como Sb³+ (BGS, 1991). Sua química cristalina e seu comportamento geoquímico são semelhantes aos do As e em parte aos do Bi, seus vizinhos na tabela periódica dos elementos, sendo que sua concentração média na crosta terrestre é de 0,2 ppm (Mason, 1966, citado por BGS, 1991).

A abundância crustal do antimônio é baixa (normalmente não excede 1 ppm), com exceção de sedimentos argilosos que contêm cerca de 2 ppm. Suas reações durante o intemperismo são pouco conhecidas. Entretanto, a ocorrência de Sb em águas e carvões, assim como suas associações com hidróxidos de ferro, indicam que o Sb apresenta uma alta mobilidade no ambiente geoquímico. São conhecidas também algumas formas solúveis do antimônio, algumas das quais formam complexos com humatos (ânions provenientes do ácido húmico) produzidos por reações dos constituintes orgânicos do solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de antimônio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,4), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (120), nas rochas crustais (200) e na água do mar (0,2).

Como o antimônio não forma silicatos, já que é um elemento fortemente calcófilo (tendência de se combinar com o enxofre), sua distribuição está relacionada com uma ampla gama de sulfetos simples e complexos (Boyle, 1968 citado por BGS, 1991), bem como antimonetos e óxidos. Apesar de já terem sido observadas algumas ocorrências de Sb nativo (Wedepohl, 1978, citado por BGS, 1991), a estibinita (Sb $_2$ S $_3$ ) é o mais comum dos minerais antimoníferos e também o mais importante mineralminério. O Sb é um *elemento farejador* do Au e tem sido crescentemente estudado com essa finalidade, especialmente em combinação com outros *farejadores* como As e Bi (Plant *et al*, 1989 citado por BGS, 1991).

Além da estibinita, outros minerais podem ser usados como fontes de obtenção de chumbo, como bindheimita (antimonato de Pb), bournonita (PbCuSbS $_3$ ), jamesonita (Pb $_4$ FeSb $_6$ S $_{14}$ ), quermesita (Sb $_2$ S $_2$ O), cervantita (SbO $_4$ ), estibiconita [Sb $_3$ O $_6$ (OH)] e tetraedrita (sulfoantimoneto de Cu e Fe) (Branco, 1982).

Durante os processos magmáticos, o Sb pode substituir o Fe em minerais tais como as olivinas e a ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), mas não apresenta tendência de se enriquecer em algum estágio do fracionamento magmático (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991), apesar de durante a diferenciação magmáti-

ca ter preferência por soluções hidrotermais, fixando-se em retículos de sulfetos (Koljonen *et al*, 1992). São característicos deste estágio sulfetos de outros elementos economicamente importantes, como Cu, Pb, Zn, Hg, Au, Se, Te e Ag (Koljonen *et al*, 1992).

A abundância média de antimônio na crosta terrestre é de 0,2 ppm. Os teores nas rochas ácidas e intermediárias (0,2 ppm) e nas básicas (0,1 a 0,2 ppm) são muito semelhantes. Sedimentos finos, argilosos e carbonosos são tipicamente enriquecidos em Sb (> 1 ppm) em relação às rochas ígneas, refletindo sua forte tendência em ser adsorvido por óxidos hidratados e argilominerais em ambientes favoráveis (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991).

Sedimentos quartzo-feldspáticos de granulação grossa e carbonáticos apresentam teores de Sb geralmente abaixo de 0,5 ppm. Valores de antimônio sobre rochas metassedimentares e sedimentares estão geralmente abaixo do limite de detecção, exceto quando nas proximidades de mineralizações. O antimônio é incorporado aos sedimentos de drenagens na forma de minerais sulfetados detríticos [p.ex. estibinita, galena (PbS), blenda (ZnS)] que, sob condições ácidas e oxidantes, podem se intemperizar rapidamente (BGS, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

O antimônio tem aplicações na tecnologia eletrônica, sendo usado na construção de diodos detectores de radiação infravermelha. Usado em ligas metálicas (em proporções variáveis de 1 a 20%), aumenta a dureza e a resistência mecânica de baterias de chumbo, de projéteis e munição. Produtos variados, como detectores de calor, tintas, vidros, cerâmicas e medicamentos utilizam cerca da metade da produção do metal (Winter, 1998).

O óxido de antimônio pode ser acrescentado a tecidos e plásticos para aumentar a resistência ao fogo (ATSDR, 1999).

### Toxidez e a importância na nutrição

O antimônio, assim como todos os seus compostos, é altamente tóxico e não tem papel biológico conhecido. Quando em excesso, provoca danos severos ao fígado (Winter, 1998; Koljonen *et al,* 1992).

Em seres humanos os teores médios no sangue são de 0,0033 mg/dm³, nos ossos de 0,01 a 0,06 mg/kg, no fígado de 0,011 a 0,42 mg/kg, nos músculos de 0,042 a 0,191 mg/kg. A quantidade média de antimônio numa pessoa de 70 Kg é de 2 mg. A dosagem de 100 mg de antimônio é considerada como tóxica e a de 140 mg de tartarato de antimônio e potássio é considerada como letal (Winter, 1998).

Assim como o arsênio, o antimônio pode ocorrer associado a depósitos minerais, sendo um

significativo poluente em ambientes industriais. Altos níveis de Sb (cerca de 200 ppm) encontrados em solos próximos a fornos de fundição de Cu e elevadas concentrações de antimônio no ar têm sido reportados em diferentes indústrias de fundição de metais e mesmo em áreas urbanas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

A inalação de altos teores de Sb durante um longo período de tempo pode causar irritações nos olhos e nos pulmões, além de provocar problemas cardíacos, dores de estômago, diarréia, vômito e úlceras estomacais. A ingestão de grandes doses de antimônio pode causar vômito. Ainda não são conhecidos todos os efeitos da ingestão deste elemento. A pele pode ficar irritada em contato com Sb. O antimônio pode apresentar efeitos benéficos quando utilizado por razões médicas, pois tem sido usado no tratamento de pessoas infectadas com parasitas. Câncer dos pulmões tem sido observado em alguns estudos com ratos que inspiraram altas quantidades de antimônio. Entretanto, estudos dos efeitos cancerígenos do Sb em seres humanos ainda não estão disponíveis (ATSDR, 1999).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o antimônio ( $\bar{x}=0.74$  ppm) (Tabela 31) pode ser considerado como um consti-

tuinte carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x = 0,74 ppm Sb) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Sb são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média no Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.74$  ppm Sb) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Sb são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 3 - Latossolo Sul;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.74$  ppm Sb) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Sb são:

- mais elevados que a média nos tipos Reflorestamento e Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



### Características geoquímicas

Os estados de oxidação do arsênio são -3, 0, +3 e +5, dos quais As<sup>0</sup> e As<sup>3+</sup> são característicos de ambientes redutores. Os ânions complexos AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> são as formas móveis mais comuns do arsênio, sendo sorvidos numa faixa de pH de 7 a 9. O comportamento dos arsenatos (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) se assemelha ao dos fosfatos e vanadatos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

As reações do arsênio nos solos são fortemente governadas pelo estado de oxidação. Entretanto, íons arsenato são conhecidos por serem facilmente fixados em argilominerais, colóides fosfáticos, húmus e Ca, com a retenção mais ativa do As ocorrendo em hidróxidos hidratados de Fe a Al (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Hidróxidos de alumínio nas superfícies expostas de minerais micáceos são especialmente significantes na retenção de As (Huang, 1975 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Crecelius *et al* (1986) citado por Kabata-Pendias & Pendias (1992) estudaram o comportamento do arsênio e descobriram que, na maioria dos ambientes geoquímicos, o As<sup>5+</sup> ocorre no complexo H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>-, enquanto o As<sup>3+,</sup> que ocorre no complexo H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub><sup>0,</sup> é apenas dominante em ambientes de baixos Eh e pH.

O arsênio é extremamente calcófilo e assim forma sulfetos e sulfoarsenetos, principalmente a arsenopirita (FeAsS). É incorporado em quantidades limitadas em minerais primários formadores de rocha, através da substituição do Fe³+ou Al³+ pelo As³+ em minerais silicatados. A substituição do P⁵+ pelo As⁵+ pode também dar origem a concentrações de As em minerais fosfatados, tais como a apatita [Ca₅(PO₄)₃(F,CI,OH)] (Tremearne & Jacob 1941, citado por BGS, 1991).

Apesar dos minerais e compostos arseniados serem facilmente solúveis, a migração do arsênio é limitada devido à sua forte adsorção por argilominerais, matéria orgânica e hidróxidos hidratados de Fe e Al. O enriquecimento de arsênio em sedimentos argilosos e em solos superficiais, comparados às concentrações nas rochas ígneas, parece refletir a influência de fontes externas de arsênio, como as exalações vulcânicas e a poluição (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de arsênio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (8), nos meteoritos carbonosos (1.800), nas rochas crustais (2.100), na água do mar (2,3) e nos seres humanos (50).

O As se apresenta distribuído de maneira uniforme na maioria das rochas, com concentrações variando de 0,5 a 2,5 ppm. Apenas em sedimentos argilosos ele pode se concentrar com teores tão altos quanto 13 ppm. O arsênio apresenta grande facilidade em formar minerais, sendo que, das 200 espécies minerais que contêm arsênio, aproximadamente 60% são arsenatos (AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O principal mineral usado como fonte de obtenção de arsênio é a arsenopirita, além de loellinguita (FeAs<sub>2</sub>), tennantita (sulfoarseneto de Cu e Fe), realgar (AsS), ouro-pigmento (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), escorodita (FeAsO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) e enargita (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>) (Branco, 1982).

O arsênio não é enriquecido nas rochas ígneas ácidas ou básicas, mas seus teores tendem a aumentar com a atuação dos processos hidrotermais. Fortes anomalias de As (geralmente acompanhadas de Bi, Sb e Se) são uma característica comum dos depósitos de ouro epitermal e mesotermal, o que faz que o As seja comumente utilizado como *elemento farejador* para Au, Ag e MGP (Dunn, 1989 e Plant, 1989 *citados por* BGS, 1991).

Em rochas sedimentares, o As se concentra nas argilas e nos óxidos hidratados de manganês, sulfetos e fosfatos (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Por isso, os teores médios de As nos folhelhos (13 ppm) são de uma ordem de grandeza maior que os dos arenitos (< 5 ppm), Davies, 1980 citado por BGS, 1991) e dos carbonatos (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991). Os teores mais elevados de As (cerca de 20 ppm) são geralmente encontrados em sedimentos fosfatados (Tremearne e Jacob, 1941 citado por BGS, 1991).

O arsênio ocorre em sedimentos de drenagem, principalmente na forma dos óxidos As<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (solúveis em água), como sulfetos (p.ex. FeAsS e As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) e arseniatos de metais pesados (muito menos solúveis) (Wedepohl 1978 citado por BGS, 1991). As quantidades relativamente pequenas de As, que são liberadas para as águas de drenagem durante o intemperismo, podem permanecer imóveis apenas se o Eh for suficientemente baixo para manter o elemento na forma trivalente. De outra forma, o As dissolvido oxida-se rapidamente em As5+ insolúvel, sendo sorvido por óxidos hidratados de Fe e Mn, argilas e matéria orgânica. Consequentemente, as concentrações de As dissolvido raramente excedem alguns ppb, exceto nas águas superficiais extremamente ácidas.

Nas águas naturais, o As é encontrado principalmente sob a forma de arsenitos e arsenatos, dependendo das condições do pH e do Eh (Varsányi et al, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

O seu uso mais importante é na indústria química (70% do consumo total, principalmente em conservantes de madeira e em reagentes para flotação de minerais), mas também nos agroquímicos (cerca de 20% em herbicidas e desfolhantes), nos vidros e na cerâmica (4%) e nas ligas não ferrosas (2%). O

arsênio usado na indústria é obtido como subproduto da fundição de minerais sulfetados polimetálicos (Kolionen *et al.*, 1992).

Usos específicos para o arsênio podem ser citados como: auxiliar na produção de bronze, pirotecnia, aumento da dureza e esfericidade de projéteis bélicos, e agente absorvente em transistores eletrônicos (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O arsênio é um importante micro-nutriente para os seres vivos, como algas vermelhas, frangos, ratos, cabras e porcos, já que sua falta resulta em inibicão do crescimento (Winter, 1998).

Entretanto, as concentrações de arsênio maiores que  $50~\mu g/L$  na água potável são consideradas perigosas para a saúde humana e bovina. Têm sido relatados casos de câncer de pulmão e de pele, hiperpigmentação, queratose e desordens vasculares periféricas no gado proveniente de regiões com teores elevados de arsênio, além de lesões de pele e mucosas e danos nos sistemas nervoso central, respiratório e circulatório (Crounse et~al, 1983 e Mattisoff et~al, 1982, citados por Varsányi et~al, 1991).

A inalação de altas doses de arsênio inorgânico pode ocasionar em feridas na garganta ou em irritações dos pulmões. A ingestão de altas quantidades deste elemento na forma inorgânica pode resultar em morte. Níveis mais baixos de As podem causar náusea e vômitos, diminuição na produção de células vermelhas e brancas do sangue, anormalidades no ritmo cardíaco, danos no sistema vascular e sensações de formigamento nas mãos e nos pés. A ingestão ou inalação de pequenas doses de As durante longos períodos pode causar um escurecimento da pele com o aparecimento de pequenas queratoses nas palmas das mãos e nas solas dos pés. O contato de As inorgânico com a pele pode causar vermelhidão e inchaco (ATSDR, 1999).

Os compostos orgânicos de As são menos tóxicos que os inorgânicos, apesar da exposição a altas quantidades de As orgânico poder causar efeitos similares aos dos inorgânicos. Muitos estudos têm mostrado que o As na forma inorgânica pode aumentar os riscos de câncer de pulmões, pele, bexiga, fígado, rins e próstata (ATSDR, 1999).

A toxicidade do As depende das concentrações de compostos solúveis deste elemento, portanto, o arsenato de sódio e o trióxido de arsênio, normalmente usados como herbicidas, são os mais tóxicos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,0017 a 0,009 mg/dm³, nos ossos de 0,08 a 1,6 mg/kg, no fígado de 0,023 a 1,61 mg/kg, nos músculos de 0,009 a 0,65 mg/kg. A quantidade média de As numa pessoa de 70 kg varia entre 0,5 e 15 mg, dependendo da dieta. A ingestão diária de uma pessoa varia entre 0,04 e 1,4 mg de As.

A dosagem de 5 a 50 mg é tóxica e a de 50 mg é considerada letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o arsênio ( $\bar{x}=7,25$  ppm) (Tabela 32) pode ser considerado como um constituinte carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x = 7,25 ppm As) com os valores médios nos compartimentos geológico-geomorfológicos (Tabela 17) mostra que os valores de As são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média no Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=7,25~\text{ppm As}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de As são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 6 Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 2 Latossolo argiloso norte, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 7,25 ppm As) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de As são:

- mais elevados que a média nos tipos Reflorestamento e Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Pastagem e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Manguezal e Restinga.

Bário (Ba)

O bário é um metal alcalino-terroso que ocorre na natureza no estado de oxidação +2. Durante a diferenciação magmática, é removido das fusões silicatadas quando os minerais de potássio cristalizam, concentrando-se nos silicatos de potássio, especialmente micas e feldspatos (Koljonen *et al*, 1992). Quando está na forma metálica, o bário se oxida facilmente, além de reagir com a água e com o álcool etílico (Winter, 1998).

O bário liberado no intemperismo não é muito móvel (devido à fácil precipitação como sulfatos e carbonatos), é facilmente sorvido por argilominerais, é concentrado em concreções de Mn e P e é especificamente sorvido em óxidos e hidróxidos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O bário também substitui facilmente outros metais alcalino-terrosos sorvidos em alguns óxidos (p.ex. MnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>) mas, por outro lado, é substituído no Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por outros metais alcalino-terrosos (p.ex. Be, Sr) (Bodek et al, 1988 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Durante os processos ígneos, o Ba ocorre principalmente nos feldspatos potássicos e micas, com o Ba<sup>2+</sup> substituindo o K<sup>+</sup>, ambos com raio iônico de 1,45 Å (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de bário (em ppb) em diversos sistemas, é a seguinte: no universo (10), no sol (10), nos meteoritos carbonosos (2.800), nas rochas crustais (340.000), na água do mar (30) e nos seres humanos (300).

As concentrações de bário tendem a ser maiores nos feldspatos do que nas micas. O Ba<sup>2+</sup> também substitui o Ca2+ nos plagioclásios, piroxênios e anfibólios, bem como nos minerais não silicáticos, na calcita (CaCO<sub>2</sub>) e na apatita. As soluções hidrotermais e diferenciações tardias contêm tipicamente o íon sulfato que liga e precipita o bário como barita (BaSO<sub>4</sub>). Nas soluções hidrotermais e na água do mar, a precipitação é quase total. A barita está sempre presente nas mineralizações sulfetadas e algumas vezes é recuperada durante os processos de beneficiamento de minérios (Koljonen et al, 1992). O bário elementar nunca é encontrado na natureza, ocorrendo principalmente na forma de sulfato (barita) e, em menor escala, como carbonato (witherita) (Winter, 1998).

As principais fontes de obtenção de bário são os minerais de barita e witherita (Branco, 1982).

A abundância média de bário é de 500 ppm na crosta terrestre, 300 ppm nos gabros e 600 ppm nos granitos (Koljonen *et al,* 1992). Seu teor nas rochas ígneas geralmente aumenta com o teor de Si (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991), mas concentrações muito baixas (< 200 ppm Ba) foram registradas em granitos altamente evoluídos (Plant *et al,* 1980 citado por BGS, 1991).

O mineral mais importante de Ba, a barita, associa-se freqüentemente aos depósitos de minerais metálicos. Nas rochas sedimentares, as concentrações do Ba refletem a abundância dos feldspatos potássicos, dos minerais argilosos e dos óxidos hidratados de Fe e Mn (que podem adsorver este elemento) (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991). O teor médio de Ba nas rochas sedimentares é de 538 ppm, com os valores mais baixos nas carbonatadas (em torno de 90 ppm) e os maiores nas arcoseanas e nos folhelhos (> 600 ppm) (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991).

Os feldspatos detríticos, as micas e, em menor extensão a barita, são os principais minerais portadores de Ba nos sedimentos de corrente (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). A dissolução do Ba é geralmente baixa nestes minerais, embora a biotita mostre liberação rápida sob condições de baixos Eh e pH (Boettcher, 1966 citado por BGS, 1991).

A dispersão do Ba nas águas de superfície é controlada pela presença dos óxidos hidratados de Fe e Mn, que adsorvem o Ba²+. A sua reprecipitação com Mn para formar psilomelano autigênico (BaMn<sub>9</sub>O<sub>16</sub>) também pode ocorrer (Burns & Burns, 1977 citado por BGS, 1991). Estes processos podem produzir grandes anomalias quando águas anóxicas de subsuperfície encontram águas oxidantes de superfície. Em ambientes menos ácidos, o Ba pode também ser removido das soluções por sorção de argilominerais e matéria orgânica (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991).

# Fontes artificiais e uso

O sulfato de bário é usado em tintas, contrastes para diagnósticos em raios-X e fabricação de vidros; na forma de barita é usado como componente das lamas de perfuração para petróleo e na fabricação da borracha; o carbonato de bário é usado como veneno para ratos; o nitrato e o clorato são usados para dar cores verdes aos fogos de artifício (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O bário não apresenta função biológica conhecida (Winter, 1998). Os compostos insolúveis não são perigosos à saúde e por isso utilizados pela medicina como meio de contraste aos raios-X. Entretanto, os compostos de Ba muito solúveis em água podem causar efeitos danosos à saúde humana, já que o bário, quando na forma iônica, é altamente tóxico (Koljonen *et al,* 1992). A ingestão de altos níveis de Ba pode produzir problemas no aumento da pressão sangüínea, dificuldades respiratórias, mudanças no ritmo cardíaco, irritações no estômago, flacidez muscular e danos ao coração, fígado, rins e outros órgãos (ATSDR, 1999).

O British Pharmaceutical Codex (1907) citado por Winter (1998) indica que o cloreto de bário

diidratado (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) tem ação estimulante no coração e em outros músculos.

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,068 mg/dm³, nos ossos de 3 a 70 ppm, no fígado de 0,04 a 1,2 mg/kg, nos músculos de 0,09 mg/kg. A quantidade média de Ba numa pessoa de 70 kg é de 22 mg. A ingestão diária de uma pessoa é de 0,6 a 1,7 mg de Ba. A dosagem de 100 a 200 mg na forma de carbonato de bário é tóxica e a de 418 mg/kg em ratos é considerada como sendo letal (Winter, 1998).

Turski *et al* (1989) citado por Kabata-Pendias & Pendias (1992) descobriram que contaminações de Ba a partir de fontes aéreas e fertilizantes fosfatados aumentam os teores deste metal nos solos, por lixiviação e acúmulo nas plantas. Por isso, o estoque de Ba em solos rurais pode ser considerado como muito elevado (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Os valores do bário apresentam média aritmética de 170,84 ppm (Tabela 33), muito mais baixa que a média global dos solos de 682 ppm. Assim, o bário pode ser considerado como um constituinte carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x = 170,84 ppm Ba) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Ba são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Segundo Planalto:
- semelhantes à média no Terceiro Planalto:
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 170,84 \text{ ppm Ba}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Ba são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso e Grupo 9 - Litólico bom;
- semelhantes à média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 7 - Cambissolo e Grupo 8 - Litólico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=170,84$  ppm Ba) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Ba são:

- mais elevados que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento e
   Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Berílio (Be)

O berílio, o mais leve dos elementos alcalino-terrosos, apesar de amplamente distribuído, ocorre em quantidades relativamente pequenas. Durante o intemperismo, o Be permanece, na maioria das vezes, no resíduo, assemelhando-se ao Al quanto à sua natureza geoquímica. Entretanto, seu comportamento é muito diferente em vários ambientes devido ao pequeno tamanho de seu átomo, alta ionização relativa e eletronegatividade alta. Substâncias orgânicas são conhecidas por assimilar Be facilmente e, por essa razão, o berílio é enriquecido em alguns carvões e acumulado em horizontes orgânicos de solos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O Be se comporta incompativelmente durante os primeiros estágios de diferenciação magmática, devido ao seu pequeno raio iônico e à instabilidade para formar complexos a altas temperaturas, concentrando-se em granitos evoluídos (5-10 ppm) e pegmatitos. Remobilizações do Be em micas secundárias, topázio (flúor-silicato de AI) e fluorita (CaF<sub>2</sub>) podem ocorrer durante os processos deutéricos e hidrotermais e como resultado de metassomatismo (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Em condições oxidantes, o Be é reprecipitado com óxidos hidratados de Fe e AI ou adsorvido na superfície de argilominerais (BGS, 1991).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de berílio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (1), no sol (0,1), nos meteoritos carbonosos (30), nas rochas crustais (1.900), na água do mar (0,0006) e nos seres humanos (0,4).

O Be ocorre mais freqüentemente como um cátion divalente, apesar de íons complexos também serem conhecidos, como por exemplo (BeO<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>, (BeO<sub>4</sub>)<sup>6-</sup> e (Be<sub>2</sub>O)<sup>2+</sup>. Então, o berílio está presente primariamente nos solos como espécies ligadas ao oxigênio. Em ambientes alcalinos, forma ânions complexos como Be(OH)CO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Be(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). É encontrado em muitos minerais, dos quais o berilo [Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] é o mais importante, ou em suas variedades gemológicas como água marinha e esmeralda (Winter, 1998).

## Fontes artificiais e uso

Vários usos podem ser citados para o berílio, dentre eles: fabricação de janelas de raios-X, ligas com cobre de alta resistência, usadas em giroscópios e em peças de computador; outras ligas, usadas como materiais de alta performance em aeronaves (aviões e foguetes), mísseis e satélites de comunicação; como moderador em reações nucleares; além do óxido, que é usado em indústrias nucleares (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O pó do metal pode causar danos maiores aos pulmões e os sais de berílio são muito tóxicos, tanto que seus compostos são considerados como sendo muito venenosos (Winter, 1998).

O Be pode ser danoso se inspirado. Seus efeitos dependem da quantidade e do tempo de exposição ao elemento. Algumas pessoas se tornam sensíveis ao berílio, ficando susceptíveis ao desenvolvimento de reações inflamatórias no sistema respiratório; esta condição é chamada de doença crônica do berílio (DCB), podendo ocorrer muitos anos após a exposição a altos teores de berílio (p.ex. mais que 0,5 g/m<sup>3</sup>). Esta doença resulta em fragueza e cansaço, dificuldades na respiração, anorexia, perda de peso, inchaço do lado direito do coração, além de casos avançados de doenças cardíacas. A população em geral não é comumente afetada por esta doença, pois os teores normais de Be no ar são na maioria dos casos muito baixos, entre 0,00003 e 0,0002 μg/m<sup>3</sup> (ATSDR, 1999).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o berílio ( $\bar{x}=1,51$  ppm) (Tabela 34) pode ser considerado como um constituinte carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=1,51$  ppm Be) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Be são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,51$  ppm Be) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Be são:

- mais elevados que a média no Grupo 5 -Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=1,51$  ppm Be) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Be são:

- mais elevados que a média no tipo Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento e Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Bismuto (Bi)

O Bi é considerado um metal raro na crosta terrestre e com propriedades calcófilas. Entretanto, durante o intemperismo é facilmente oxidado e, quando se liga a carbonatos (*p.ex.* Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), torna-se muito estável. Por essa razão, o conteúdo em bismuto da maioria dos solos superficiais é diretamente herdado da rocha fonte (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Durante os processos magmáticos, o Bi pode substituir Pb<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup> e ETR leves trivalentes, pois apresentam similaridades de carga e/ou raio com o bismuto (BGS, 1991). Há também evidências da substituição por Ca<sup>2+</sup> em apatitas (Goldschmidt, 1954 citado por BGS, 1991). Da mesma forma que o Pb, o Bi é considerado incompatível, não entrando livremente nas estruturas de silicatos, acumulando-se, portanto, em granitos evoluídos e em pegmatitos (BGS, 1991).

É um metal branco-rosado, rúptil e cristalino. É o mais diamagnético de todos os metais e o que apresenta menor condutividade térmica, exceto o Hg. Tem alta resistência elétrica e possui o mais alto *efeito Hall* dentre os metais, que é a propriedade do elemento aumentar sua resistência elétrica quando exposto a um campo magnético qualquer (Winter, 1998).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de bismuto (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,7), no sol (10), nos meteoritos carbonosos (70), nas rochas crustais (25) e na água do mar (0,02).

O bismuto é encontrado na natureza principalmente como bismita  $(\mathrm{Bi}_2\mathrm{O}_3)$ , bismutinita  $(\mathrm{Bi}_2\mathrm{S}_3)$ , bismutita  $(\mathrm{BiO}_2\mathrm{CO}_3)$ , emplectita  $(\mathrm{CuBiS}_2)$  e também no estado nativo. O Bi elementar ocorre como cristais metálicos associados com minérios sulfetados de Ni, Co, Ag, Sn e U (Winter, 1998).

A abundância do Bi em rochas sedimentares reflete principalmente a presença de detritos graníticos e matéria orgânica. O Bi também mostra uma tendência a reprecipitação com óxidos hidratados de Fe e Mn (BGS, 1991). O mineral bismita pode ser observado como mineral secundário em sedimentos, derivado da oxidação de sulfetos (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991). As concentrações sedimentares mais altas de Bi (> 5 ppm) ocorrem geralmente em carvões e materiais betuminosos (Brandenstein *et al*, 1960 citado por BGS, 1991), apesar de Goldschmidt (1954, citado por BGS, 1991) ter reportado enriquecimento similar em bauxitas ferruginosas e minérios de ferro sedimentares. Valores de até 24 ppm têm sido descritos

em nódulos oceânicos ferromanganesíferos (Ahrens et al, 1967 citado por BGS, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

Segundo Winter (1998), o bismuto pode ser usado na produção de ferros maleáveis, como catalisador na fabricação de fibras acrílicas, na detecção de fogo, na fabricação de cosméticos e na medicina (tratamento de úlceras estomacais). É mais comum a sua recuperação como subproduto de plantas de fundição de Pb e Cu.

## Toxidez e a importância na nutrição

O bismuto é um dos metais pesados menos tóxicos da natureza e não apresenta função biológica conhecida. Entretanto, sua ingestão pode causar danos aos rins (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o bismuto ( $\bar{x}=0.30$  ppm) (Tabela 35) pode ser considerado como um constituinte carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.30$  ppm Bi) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Bi são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea e Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.30$  ppm Bi) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Bi são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 6 Podzólico Norte, Grupo 9 Litólico bom e Grupo 11 Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 7 Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.30$  ppm Bi) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Bi são:

- mais elevados que a média nos tipos Floresta e Manguezal;
- semelhantes à média nos tipos Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.

Boro (B)

O boro, único não-metal dentre os elementos do Grupo III da tabela periódica, não ocorre uniformemente distribuído na crosta terrestre, pois seu conteúdo nas rochas magmáticas aumenta conforme cresce a acidez do magma. Já nas sedimentares, o elemento está associado à fração argila. A geoquímica do boro é caracterizada por apresentar uma taxa anormal da variação de sua concentração nas rochas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Durante os processos magmáticos, o boro forma complexos óxidos estáveis, os quais são incompatíveis com estruturas silicáticas comuns, tendendo a se acumular, portanto, nos últimos estágios ígneos (Ure e Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Remobilizações de B têm sido reportadas durante alterações hidrotermais e metamorfismos de alto grau (Reynolds, 1965 citado por BGS, 1991). Rochas das fácies granulito e anfibolito geralmente contêm pequenas quantidades de boro (BGS, 1991). Devido à solubilidade do ácido bórico, ocorrem altas concentrações de B em águas oceânicas. Conseqüentemente, os sedimentos marinhos são enriquecidos em relação aos lacustrinos e fluviais (Ure e Berrow, 1982 citado por BGS, 1991).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de boro (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (1), no sol (2), nos meteoritos carbonosos (1.600), nas rochas crustais (8.700), na água do mar (4.440) e nos seres humanos (700).

Grandes quantidades de B estão concentradas em evaporitos e em sedimentos argilosos, ambos marinhos e, por essa razão, seu conteúdo pode servir como um indicador de paleossalinidade. No ambiente terrestre, o boro ocorre combinado com oxigênio, formando inúmeros minerais, principalmente hidróxidos e silicatos, dos quais o grupo da turmalina é o mais comum (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Pode ser obtido principalmente da quernita (borato de Na), e em menor escala, sassolita (ou ácido bórico –  $H_3BO_3$ ), szaibelyíta [MgBO $_2$ (OH)], bórax e tincalconita (boratos hidratados de Na), boracita (Mg $_3B_7O_{13}$ Cl), ulexita (borato hidratado de Na e Ca), inderita (borato hidratado de Mg), inderborita e hidroboracita (boratos hidratados de Ca e Mg), inyoíta, colemanita e priceíta (boratos hidratados de Ca) e datolita (CaBSiO $_4$ OH) (Branco, 1982).

#### Fontes artificiais e uso

O boro pode ser usado em inúmeras aplicações, formando muitos compostos. O boro amorfo é usado em pirotecnia (distintiva cor verde). O <sup>10</sup>B é usado como controle para reações nucleares, como proteção à radiação nuclear e em instrumentos usados na detecção de nêutrons. Filamentos de boro são usados em pesquisas de fibras ópticas e em estruturas aeroespaciais avancadas (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

Segundo a ATSDR (1999), a respiração de níveis moderados de boro pode resultar em irritação do nariz, garganta e olhos. Efeitos reprodutivos, como baixa contagem de espermatozoides, foram observados em homens expostos ao boro durante longos períodos. Estudos em animais mostraram efeitos nos pulmões devido à respiração de altos níveis do elemento, porém a ingestão de boro mostrou efeitos somente nos espécimes masculinos testados. A ingestão de grandes quantidades de boro em curtos períodos de tempo pode danificar o estômago, os intestinos, o fígado, os rins e o cérebro. Defeitos congênitos em fetos animais podem ocorrer quando as fêmeas são expostas a este elemento.

В

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o boro ( $\bar{x}=27,37$  ppm B) (Tabela 36) pode ser considerado como um constituinte carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=27,37$  ppm B) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de B são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média nos Grupos Bauru-Caiuá;
- menores que a média no Terceiro Planalto.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=27,37$  ppm B) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de B são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico;
- semelhantes à média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 7 -Cambissolo e Grupo 8 - Litólico;
- menores que a média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=27,37~\text{ppm B}$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de B são:

- mais elevados que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento e Pastagem;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana.

# $\mathbf{B}_{\text{extraível}}$

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o boro extraível ( $\bar{x}=0,11\,$  mg/dm³) (Tabela 37), sob o ponto de vista agronômico, pode ser considerado como um constituinte com teores normais dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação dos valores médios nos *com*partimentos geológico-geomorfológicos (Tabela 23) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de  $B_{\text{extraivel}}$  são:

- médios no Terceiro Planalto;
- baixos na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação dos valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores B<sub>extraível</sub> são:

- médios nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 8 - Litólico, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- baixos nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 -Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 7 - Cambissolo e Grupo 9 - Litólico bom.

A comparação dos valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 25) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de B<sub>extrabel</sub> são:

- médios nos tipos Agricultura cíclica e Área urbana;
- baixos nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento e Pastagem.

Bromo (Br)

O bromo é um elemento não-metálico, membro do grupo dos halogênios (F, Cl, Br, I e At), que se apresenta naturalmente no estado líquido. Como os demais halogênios, é um elemento litófilo e seu raio atômico de 1,96 Å é semelhante ao do Cl e assim, o Br pode substituí-lo na estrutura dos minerais (Rankama & Sahama, 1954).

Ocorre naturalmente no estado de oxidação –1, podendo ocorrer também, quando gás, nos estados +1, +3, +5 e +7. Nos processos geológicos, o bromo se comporta como os outros halogênios (especialmente CI) e é enriquecido na crosta superior. Nos processos magmáticos, é enriquecido nos diferenciados tardios, plumas termais e gases vulcânicos. Sua abundância média na crosta é de 2 a 3 ppm. Durante o intemperismo, é enriquecido nos organismos e nos sedimentos com matéria orgânica, podendo ser transportado na forma iônica até o mar (Koljonen *et al.*, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de bromo (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (7), nos meteoritos carbonosos (1.200), nas rochas crustais (3.000) e na água do mar (67.300).

Suas concentrações são maiores nas rochas supracrustais e nos sedimentos que nas rochas plutônicas, tanto que a maior fonte natural de bromo está nos evaporitos, nas fontes termais e na própria água do mar (Koljonen *et al.*, 1992).

### Fontes artificiais e uso

O maior uso industrial do bromo é na produção do 1,2 dibromo-etano, um produto que, associado ao Pb, é usado como antidetonante da gasolina. Entretanto, essa aplicação vem caindo devido aos problemas ambientais, podendo afetar sua produção. Outros usos importantes: produção de pesticidas, agentes a prova de fogo, inibidores de chama em plásticos, produtos fotográficos (AgBr) e medicamentos (Winter, 1998).

# Toxidez e a importância na nutrição

É um líquido marrom-avermelhado, denso, volátil e extremamente perigoso. O vapor avermelhado tem um cheiro desagradável, que se asseme-

lha ao do cloro, além do efeito irritante nos olhos e na garganta. Quando em contato com a pele, produz ferimentos dolorosos (Winter, 1998).

O bromo é encontrado em todos os animais e vegetais marinhos (Rankama & Sahama, 1954), e pode ser um elemento essencial para a vida de certas espécies de algas vermelhas e talvez para os mamíferos, mas o seu papel na fisiologia dos animais superiores não é claramente estabelecido (Winter, 1998). O teor médio em seres humanos é de 2.900 µg/kg (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado com a média global estabelecida para os solos, o bromo ( $\bar{x}=11,32$ ) (Tabela 38) pode ser considerado como um constituinte carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x = 11,32 Br) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17), mostra que os valores de BR são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média no Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Cajuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 11,32 Br) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18), mostra que os valores de Br são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso norte, Grupo 6 - Podzólico norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=11,32$  Br) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19), mostra que os valores de Br são:

- mais elevados que a média no tipo Manguezal;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Cádmio (Cd)

O cádmio é um metal branco-azulado muito mole. Em muitos aspectos é semelhante ao zinco. É essencialmente calcófilo e, assim, está presente em muitos minerais sulfetados. Os teores de cádmio na blenda mostram uma correlação direta com os teores de zinco. Durante os processos de cristalização magmática, o cádmio concentra-se nas fases residuais e hidrotermais de baixa temperatura (Rankama e Sahama, 1954).

Durante o intemperismo, o cádmio entra facilmente em solução e, além de ocorrer como Cd²+, também ocorre como vários íons complexos (CdCl+, CdOH+, CdHCO₃+, e outros) e quelatos orgânicos. Entretanto, o estado de valência mais importante do cádmio nos ambientes geoquímicos naturais é o +2, sendo o pH e o Eh os fatores que controlam a mobilidade dos íons de cádmio. Em condições de forte oxidação, o cádmio forma minerais (p.ex. CdO e CdCO₃) e é acumulado em depósitos de fosfato e em depósitos biolíticos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de cádmio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (2), no sol (6), nos meteoritos carbonosos (450), nas rochas crustais (150), na água do mar (0,05) e nos seres humanos (700).

Os teores médios de cádmio nos granitos variam de 0,12 a 0,2 ppm, e nas rochas básicas de 0,02 a 0,2 ppm (Rankama e Sahama, 1954).

Minérios de cádmio são raros. Então, o cádmio ocorre associado a minérios de zinco, como a esfalerita (ZnS), sendo que o mineral greenockita (CdS) é um dos poucos minerais conhecidos por conter cádmio (Winter, 1998). Outra fonte de cádmio pode ser o mineral otavita (CdCO<sub>3</sub>) (Branco, 1982).

O principal fator que determina o conteúdo de cádmio nos solos é a composição química da rocha a partir da qual o solo foi gerado. O conteúdo médio de Cd nos solos está entre 0,06 e 1,1 ppm, sendo que nos histossolos, o conteúdo médio é de 0,78 ppm, e, nos podzólicos, o teor mais baixo pode chegar a 0,37 ppm. O teor médio mundial nos solos superficiais, calculado para o cádmio, é de 0,53 ppm, e, aparentemente, outros valores mais altos refletem impactos antropogênicos nos horizontes superiores do solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Fontes artificiais e uso

A grande maioria do cádmio utilizado pelo homem é obtida como sub-produto da fundição dos minérios de Cu, Pb e Zn (Winter, 1998).

O cádmio tem diversas aplicações industriais, na metalurgia, em pigmentos e tintas, baterias e plásticos. A aplicação de fertilizantes fosfatados ou lama de esgoto pode aumentar os níveis de cádmio nos solos, que podem aumentar os teores nos vegetais cultivados. O cádmio não é comumente encontrado nas águas em teores expressivos, embora possa contaminar os aqüíferos através de depósitos de resíduos domésticos e/ou industriais (ATSDR, 1999).

A maior fonte de poluição de cádmio é a queima de combustíveis fósseis (tais como carvão ou óleo), na incineração de resíduos sólidos urbanos e nas emissões de fundições de Cu, Pb e Zn. O fumo é outra importante fonte de cádmio. O tabaco, como outras plantas, contém concentrações expressivas de cádmio que são absorvidas pelo organismo durante a inalação da fumaça do cigarro. O organismo de fumantes tem duas vezes mais cádmio que os de não fumantes (ATSDR, 1999).

### Toxidez e a importância na nutrição

O cádmio pode entrar na corrente sanguínea ao ser absorvido pelo estômago ou intestinos após a ingestão de água ou alimentos, ou através do ar por absorção pelos pulmões. A absorção através da pele é muito pequena. Da dose ingerida, apenas 1 a 5% é absorvido pelo sangue, enquanto cerca de 30 a 50% do que for inalado entra na corrente sanguínea. Entretanto, uma vez absorvido pelo organismo, o cádmio é fortemente retido. Assim, mesmo pequenas dosagens podem constituir elevados teores no organismo, caso essa ingestão perdure por longos períodos (ATSDR, 1999).

Mesmo em quantidades extremamente reduzidas, o cádmio pode ser um elemento importante, atuando como estimulante do metabolismo. No entanto, todos os compostos de Cd devem ser vistos como extremamente tóxicos, já que têm efeito cumulativo, provocam danos nos rins, são carcinogênicos e podem ser teratogênicos (Winter, 1998).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,0052 mg/dm³, nos ossos de 1,8 mg/kg, no fígado de 2 a 22 mg/kg, nos músculos de 0,14 a 3,2 mg/kg. A quantidade média de Cd numa pessoa de 70 kg é de 50 mg e a ingestão diária varia entre 0,007 e 3 mg. A ingestão de 17 mg/kg de cloreto de cádmio por via oral em ratos é tóxica e a de 63 mg/kg de cloreto de cádmio por via oral em porcos é considerada como letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o cádmio ( $\bar{x}=181,74~ppb$ ) (Tabela 39) pode ser considerado como um constituinte carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=181,74~\text{ppb}$  Cd) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Cd são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=181,74~\text{ppb}$  Cd) com os valores médios nos onze grupos de solos (Tabela 18) mostra que os valores de Cd são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;

 menores que a média nos Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=181,74~\text{ppb}$  Cd) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Cd são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento e Pastagem.

Cálcio (Ca)

O cálcio é o quinto elemento mais abundante nas rochas da crosta continental, constituindo cerca de 3,5% do seu peso (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). É um metal alcalino-terroso que ocorre na natureza no estado de oxidação + 2, forma um grande número de silicatos, carbonatos e fosfatos e é um constituinte dos plagioclásios e de muitos anfibólios e piroxênios. Nas redes cristalinas, o cálcio é parcialmente substituído por Na, Mn, Sr, Y e ETR, de modo que seu comportamento geoquímico controla a ocorrência de vários elementostraço nas rochas. As maiores quantidades de cálcio são fixadas nos primeiros estágios de cristalização e, por isso, é um elemento característico das rochas máficas (pobres em sílica) (Koljonen et al. 1992).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de cálcio (em ppm) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (70), no sol (70), nos meteoritos carbonosos (11.000), nas rochas crustais (50.000), na água do mar (4,22) e nos seres humanos (14.000).

É um dos principais componentes dos minerais formadores das rochas, tais como os plagioclásios e o diopsídio, sendo enriquecido por isto nas rochas básicas e ultrabásicas, particularmente naquelas em que os plagioclásios formam fenocristais. O Ca é geralmente refratário ao metamorfismo de médio e alto grau, mas pode ser mobilizado por alterações de baixa temperatura, formando minerais secundários, tais como calcita, dolomita [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e granadas (grupos de minerais silicáticos com Ca, Al, Fe, Mn, Mg e/ou Cr). Nos gabros, a concentração média é de 7,4% Ca e nos granitos é de 0,9% Ca (Koljonen *et al,* 1992).

Na maioria das rochas sedimentares, as concentrações de Ca refletem a abundância de calcita ou dolomita, embora sulfatos (como gipsita e anidrita) possam ser importantes, particularmente em arenitos e evaporitos. Em alguns sedimentos detríticos, os plagioclásios são os principais hospedeiros de Ca (BGS, 1991).

Por efeito da drenagem natural, o Ca é liberado durante o intemperismo dos plagioclásios, piroxênios, anfibólios e epidotos, bem como dos carbonatos e sulfatos. Destas fases, o CaCO<sub>3</sub> tem a menor solubilidade em águas alcalinas, mas dissolve-se rapidamente em ambientes moderadamente ácidos. Em solução, o Ca ocorre principalmente na forma dissociada Ca<sup>2+</sup>, exceto sob condições fortemente alcalinas, além de poder ser removido por troca catiônica com H+ sob condições eletronegativas (na superfície dos argilominerais) e por incorporação à matéria orgânica viva (BGS, 1991).

Minerais de cálcio intemperizam-se facilmente. O cálcio dissolvido é cristalizado dentro dos sedimentos ou precipitado a partir de soluções na forma de calcita, aragonita (CaCO<sub>3</sub> – polimorfo da calcita), dolomita, fosfatos e principalmente como apatita. Na evaporação, o cálcio também é precipitado como gipsita (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), um mineral típico de depósitos de sal, onde o Ca é cristalizado num estágio precoce (Koljonen *et al*, 1992).

Depósitos sedimentares de rochas calcárias (calcita e dolomita), gipsita, apatita e fosforita são as mais importantes fontes industriais de cálcio. Carbonatitos, que são rochas carbonáticas de origem magmática, também são exploradas como fontes industriais de carbonato de cálcio (Koljonen et al. 1992).

#### Fontes artificiais e uso

É empregado como agente redutor nos processos industriais de obtenção de metais como Th, U e Zr; e como dessulfurizante e decarbonizante de várias ligas ferrosas e não ferrosas. É um agente de ligas de Be, Al, Cu, Pb e Mg. O Ca age na captura de gases residuais em tubos de vácuo. A cal virgem (CaO) usada na construção civil, tratamento de água e muitos outros processos industriais, é produzida pela calcinação do calcário, liberando muito CO<sub>2</sub> no processo. O cálcio obtido de calcários é um componente importante do cimento *Portland* (Winter, 1998).

# Toxidez e a importância na nutrição

O cálcio é um nutriente essencial para todos os seres vivos e o constituinte mais importante de paredes celulares, fluidos do corpo e ossos (Koljonen *et al,* 1992). Desempenha também um importante papel na coagulação sangüínea. Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 60,5 mg/dm³, nos ossos de 170.000 mg/kg, no fígado de 100 - 360 mg/kg, nos músculos de 140 - 700 mg/kg (Winter, 1998). A quantidade média de cálcio numa pessoa de 70 kg é de 1 kg e a ingestão diária é de 600 – 1.400 mg. A ingestão de 6450 mg/kg de carbonato de cálcio por via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

O cálcio é o elemento mais abundante no corpo humano, aproximadamente 98% deste atua como componente estrutural dos ossos e dos dentes. Os 2% restantes são distribuídos em fluidos extracelulares e tecidos moles, além de estarem envolvidos com funções vitais como: coagulação sangüínea, permeabilidade de membranas, contração muscular, ativação e secreção de certas enzimas, transmissão de impulsos nervosos, regulagem cardíaca e secreção de certos hormônios (Buchanan-Smith *et al*, 1996).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o CaO ( $\bar{x}=0.13\%$  equivalente a 929,097 ppm Ca) (Tabela 40) pode ser considerado como um constituinte carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.13\%$  CaO) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de CaO são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- semelhantes à média no Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá;
- menores que a média na Planície litorânea.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.13\%$  CaO) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de CaO são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 8 - Litólico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média no Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 9 -Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico;
- menores que a média no Grupo 5 Podzólico arenoso.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.13\%$  CaO) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de CaO são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal e Restinga.

# Ca<sub>assimilável</sub>

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado às faixas de valores para interpretação de fertilidade de solos, o cálcio assimilável ( $\bar{x}=1,87\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) (Tabela 41) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação dos valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 23) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de Ca<sub>assimilável</sub> são:

- médios no Terceiro Planalto;
- baixos na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá

A comparação dos valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de Ca<sub>assimilável</sub> são:

- médios nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- baixos nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 -Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação dos valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 25) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de Ca<sub>assimilável</sub> são:

- médios nos tipos Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- baixos nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Reflorestamento, Pastagem e Área urbana.

Carbono (C)

O carbono está presente no ambiente como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub> – gás carbônico) e dissolvido em todas as águas naturais. É encontrado na natureza em três formas alotrópicas: amorfo, como grafita e como diamante (Winter, 1998).

É o décimo nono elemento mais abundante, constituindo cerca de 0,2% da crosta terrestre e 0,03% em volume da atmosfera (na forma de  $\mathrm{CO_2}$ ). O carbono desempenha um papel fundamental para a vida através do ciclo do carbono: o  $\mathrm{CO_2}$  do ar, juntamente com a água, é absorvido pelas plantas e convertido em hidrocarbonetos no processo de fotossíntese; as plantas e os animais consomem estes hidrocarbonetos devolvendo o dióxido de carbono à atmosfera por processos de respiração, excreção e fermentação (Nautilus, 2004).

O dióxido de carbono se desprende das fumarolas e das fontes termais, podendo reagir através de metassomatismo e substituindo a sílica das rochas silicatadas, formando espilitas e rochas talcocarbonatadas. A maior parte do dióxido do carbono vai para a atmosfera ou se dissolve na água. Durante a meteorização, as águas que contêm dióxido de carbono reagem principalmente com os sais de cálcio dissolvidos para formar carbonatos e bicarbonatos cálcicos. Por último, o carbonato de cálcio se precipita por agentes orgânicos ou inorgânicos. A maior perda no ciclo do carbono é a formação de calcário. É evidente que o dióxido de carbono que desaparece do ciclo por este processo não volta por completo à atmosfera (Consulteme, 2004).

A matéria orgânica do solo é determinada como carbono, pela oxidação com  $\rm K_2Cr_2O_7$  em meio fortemente ácido ( $\rm H_2SO_4$  concentrado). A matéria orgânica contém em média, cerca de 58% C, portanto o fator de conversão do teor de C para obtenção da matéria orgânica é 1,724, multiplicado ao valor do C. A matéria orgânica é responsável pelas características químicas, físicas e microbiológicas do solo.

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural do carbono (em ppm) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (5.000), no sol (3.000), nos meteoritos carbonosos (15.000), nas rochas crustais (1.800), na água do mar (28) e nos seres humanos (230.000). O´Neill (1993) apresenta a abundância do carbono por peso, com sua respectiva abundância relativa entre parênteses: no planeta Terra, 350 ppm (14), na crosta terrestre, 200 ppm (17), nos oceanos, na forma inorgânica, 28 ppm (10), e na forma orgânica, 2 ppm (15), atmosfera, como CO<sub>2</sub>, 354 ppm (4), e como CH<sub>4</sub>, 1,5 ppm (7).

É o principal constituinte de toda a matéria animal e vegetal, carvão, hulha, antracito, petróleo, gás natural, óxidos, dióxidos e hidróxidos. Na forma de carbonatos, encontra-se em vários minerais, como a calcita e a dolomita e em várias rochas, como os calcários e os mármores, assim como em depósitos marinhos como conchas de moluscos (Nautilus, 2004).

#### Fontes artificiais e uso

O carbono é um elemento indispensável na indústria. Sua maior aplicação é na forma de coque nas indústrias do ferro e do aço, onde se utiliza para reduzir o minério de ferro nos altos fornos. Tal como na indústria de borracha, os compostos negros de carbono têm larga aplicação como tintas de impressão, bem como nas indústrias de papel, plásticas e pintura. Em menores quantidades é usado na manufatura de escovas de carbono para motores e como isolador. A maior aplicação dos compostos de carbono na fase gasosa é a coleta de solventes orgânicos voláteis do ar, ou ainda, na purificação ou separação de gases naturais e industriais. A pirografita, bem como outras formas fibrosas de grafita manufaturada, tem crescente demanda como componente de fuselagem de foguetes, mísseis e outros veículos aeroespaciais (Nautilus, 2004).

### Toxidez e a importância na nutrição

Não se conhecem efeitos tóxicos associados ao carbono elementar. No entanto, muitos dos compostos de carbono mais comuns exibem fortes efeitos toxicológicos. Os principais destes são o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, o cianeto de hidrogênio e os cianetos alcalinos, o tetracloreto de carbono e o dissulfeto de carbono. O monóxido de carbono é um gás inodoro, extremamente tóxico e asfixiante. Quando comparado ao hidrogênio, verifica-se ser mais rapidamente absorvido e mais fortemente ligado à hemoglobina (glóbulos vermelhos). A capacidade do sangue para transportar oxigênio para as partes vitais do corpo é conseqüentemente reduzida, levando a possíveis danos cerebrais e cardíacos, ou ainda a pneumonia. O dióxido de carbono é menos tóxico, comportando-se, principalmente, como asfixiante e narcótico. O cianeto de hidrogênio e os cianetos alcalinos são extremamente tóxicos, atuando como venenos protoplasmáticos que restringem a oxidação nos tecidos. A exposição aguda de vapores de tetracloreto de carbono pode danificar os rins ou o fígado. O dissulfeto é um narcótico poderoso, mas seus efeitos crônicos são muito sérios. A exposição excessiva pode causar danos permanentes ao sistema nervoso (Nautilus, 2004).

C

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

A média aritmética do carbono nos solos (horizonte B) do território paranaense é de 0,96% C (Tabela 42).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.96\%$  C) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de C são:

- semelhantes à média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0,96\%$  C) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de C são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 3 - Latossolo Sul;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 -Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.96\%$  C) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de C são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.

# $\mathbf{C}_{\mathrm{org\hat{a}nico}}$

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

O valor médio do carbono orgânico nos solos (horizonte B) no território paranaense é de 0,76% C (Tabela 43).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.76\%$  C $_{\rm orgánico}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de C $_{\rm orgánico}$  são:

- semelhantes à média no Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.76\%$  C<sub>orgânico</sub>) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de C<sub>orgânico</sub> são:

 mais elevados que a média no Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 3 - Latossolo Sul;

- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 -Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média no Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{\mathbf{x}} = 0.76\%$  C $_{\mathrm{org\hat{a}nico}}$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de C $_{\mathrm{org\hat{a}nico}}$  são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.

C

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoguímico

O valor médio do C, determinado em laboratório de química agrícola, nos solos (horizonte B) do território paranaense é de 7,89 g/dm³ (Tabela 44).

A comparação dos valores médios nos *com*partimentos geológico-geomorfológicos (Tabela 23) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de C são:

> altos na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação dos valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de C são:

altos nos Grupo 1 - Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação dos valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 25) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de C são:

 altos nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.

Cério (Ce)

O cério é um metal do grupo dos Elementos Terras Raras (ETR) ou lantanídeos. A geoquímica deste grupo é geralmente influenciada por uma relação inversa entre raio iônico e número atômico, conhecida como 'contração dos lantanídeos' (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Durante os processos magmáticos, o fracionamento sistemático dos ETR leves (grupo do Ce) e pesados (grupo do Gd, mais o Y) ocorre de acordo com esta relação, e o íon La3+ acompanha o Ce em minerais acessórios, como a monazita [(Ce,La,Nd,Th)(PO,,SiO,)], a allanita (silicato básico de Ce, Ca, Y, Al e Fe) e a bastnäsita [(Ce,La)(CO<sub>2</sub>)F]. O La e o Ce têm afinidades com magmas ácidos, ocorrendo em baixas concentrações em ultrabásicos (<10 ppm) (BGS, 1991).

As propriedades geoquímicas dos lantanídeos são muito similares. Ocorrem principalmente como cátions com carga 3 +, mostrando afinidade por oxigênio e se concentrando em fosforitas e em sedimentos argilosos. Aparentemente, a forma oxigenada do Ce<sup>4+</sup> ocorre em solos e é menos disponível às plantas do que os outros ETR. Freqüentemente, suas concentrações mais baixas são reportadas em rochas ultramáficas e calcárias (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Dois subgrupos de lantanídeos são considerados: o primeiro, composto pelos metais leves, mais básicos e mais solúveis, desde o La ao Gd; o segundo, composto pelos metais menos básicos e menos solúveis, desde o Tb ao Lu. O Ce se encaixa no primeiro subgrupo. Durante os processos de intemperismo, os ETR são fracionados. Seu enriquecimento no material intemperizado é relativamente alto, especialmente para o subgrupo dos ETR leves (Duddy, 1980 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de cério (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (10), no sol (4), nos meteoritos carbonosos (760), nas rochas crustais (60.000) e na água do mar (0,0012).

O cério não é encontrado na natureza na forma livre, mas sim em minerais, como na monazita, na bastnäsita e em minérios de outros ETR (Winter, 1998). Ocorre também em minerais como allanita, steenstrupita (silicato complexo de La, Ca, Na, Al, Fe, Mn), parisita (flúor-carbonato de Ca e metais ETR), cerianita (CeO<sub>2</sub>), knopita (variedade de perovskita com Ce), loparita (óxido complexo de Na, Ca, Ti, Nb e metais ETR), rinkolita (flúor-silicato de Ce, Na, Ca e Ti) e cerita (flúor-silicato de Ca e Ce) (Branco, 1982).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Ce, em ppm, são comu-

mente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (4 - 50); nas intermediárias, dioritos e sienitos (60 - 160); nas ácidas, granitos e gnaisses (80 - 100); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (45 - 250); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (55 - 80); nos folhelhos (30 - 90); nos arenitos (25 - 80) e nos calcários e dolomitos (7 - 20).

#### Fontes artificiais e uso

Inúmeros usos podem ser citados para o cério: manufatura de ligas metálicas, manufatura de vidros, tanto como componente quanto como descolorante, catalisador em refino de petróleo e aplicações metalúrgicas e nucleares. O sulfato de cério é usado extensivamente como um agente oxidante em análises quantitativas. O óxido de Ce é usado em fornos auto-limpantes e para polimentos em vidro (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Ce não apresenta papel biológico conhecido, apesar da característica de estimular o metabolismo. O *British Pharmaceutical Codex* (1907) citado por Winter (1998) mostra que o nitrato de cério [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] é usado para o tratamento de dispepsia e vômitos, especialmente na gravidez, em doses de 0,005 a 0,3 g, além dos sais de cério apresentarem propriedades farmacológicas semelhantes às do Bi. Todos os compostos de Ce devem ser considerados altamente tóxicos, mesmo que evidências iniciais sugiram que o perigo é limitado. A poeira do metal possui risco de fogo e explosão (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o cério ( $\bar{x}=96,4$  ppm) (Tabela 45) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 96,4$  ppm Ce) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Ce são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=96.4~\text{ppm}$  Ce) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Ce são:

 mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 5 - Podzólico arenoso;

- semelhantes à média nos Gruo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 6 - Pdzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 96.4 \text{ ppm Ce}$ ) com os valores médios

nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Ce são:

- mais elevados que a média no tipo Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Vegetação secundária, Reflorestamento e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Restinga e Pastagem.

Césio (Cs)

O césio é um elemento do grupo 1A (metais alcalinos) da tabela periódica, que ocorre no estado de oxidação +1. Durante a diferenciação magmática, comporta-se como o K, substituindo-o em retículos cristalinos de minerais, como micas e feldspatos. Neste processo, o conteúdo de césio no magma aumenta, enquanto a taxa K/Cs diminui. O Cs é enriquecido em rochas graníticas, sendo que em pegmatitos graníticos pode ocorrer em um mineral raro, como a polucita [(Cs,Na)<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>·H<sub>2</sub>O]. Durante o intemperismo, o Cs se comporta como o Rb e o K. Devido ao seu raio iônico elevado, o césio migra lentamente nos solos, sendo rapidamente adsorvido por colóides e sedimentos ricos em argilominerais (Koljonen *et al*, 1992).

As características geoquímicas do césio são muito similares às do Rb, apesar de apresentar grande afinidade por ligações com aluminossilicatos. Há também referência de acumulações de Cs em horizontes orgânicos de solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de césio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,8), no sol (8), nos meteoritos carbonosos (140), nas rochas crustais (1.900), na água do mar (0,5) e nos seres humanos (20).

O Cs concentra-se principalmente em rochas magmáticas ácidas e em sedimentos argilosos, assim como os outros cátions-traço monovalentes (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Sua abundância média na crosta é de cerca de 3 ppm, em gabros, de 0,8 ppm e em granitos, de 4 ppm. Os minérios de césio ocorrem associados com pegmatitos contendo metais raros, como Li e Be (Koljonen *et al*, 1992).

O Cs pode ser obtido dos minerais polucita e lepidolita (aluminossilicato de K e Li) (Branco, 1982).

Quando natural, o césio não é radioativo, tanto que o <sup>133</sup>Cs é a forma estável que ocorre. Explosões nucleares ou a fissão do urânio em usinas atômicas podem produzir duas formas radioativas de césio: o <sup>134</sup>Cs e o <sup>137</sup>Cs. Ambos os isótopos decaem para elementos não radioativos (ATSDR, 1999).

### Fontes artificiais e uso

O Cs é usado como catalisador na hidrogenação de alguns compostos orgânicos, em relógios atômicos, em células fotoelétricas e tubos de vácuo, em lâmpadas infravermelhas e em sistemas de propulsão por íons. Devido à alta afinidade com oxigênio, é usado como *getter* (substância usada para combinar com o oxigênio residual de um bulbo elétrico) em tubos de elétrons (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O césio não apresenta função biológica conhecida. Entretanto, devido às suas similaridades químicas, tanto o césio elementar, quanto os isótopos (*p.ex.* <sup>134</sup>Cs e <sup>137</sup>Cs), são capazes de substituir o potássio no corpo. A ingestão de qualquer composto de césio deve ser evitada. Ratos alimentados com césio no lugar do potássio em suas dietas morrem (Winter, 1998).

A exposição a grandes quantidades de Cs radioativo pode danificar as células do corpo. Também ocorre a síndrome da radiação aguda, com sintomas de náusea, vômitos, diarréia, sangramentos, coma e até morte nos casos de exposições intensas (ATSDR, 1999).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o césio ( $\bar{x}=5,19$  ppm) (Tabela 46) pode ser considerado como um constituinte abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=5,19~\text{ppm}$  Cs) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Cs são:

- mais elevados que a média no Segundo Planalto:
- semelhantes à média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=5,19$  ppm Cs) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Cs são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 -Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 5,19 ppm Cs) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Cs são:

- mais elevados que a média no tipo Reflorestamento;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Chumbo (Pb)

O chumbo é um metal cinza-azulado, brilhante, mole, muito maleável, dúctil e um fraco condutor de eletricidade. É muito resistente à corrosão, mas torna-se opaco quando exposto ao ar (Winter, 1998). É um elemento fortemente calcófilo e, por isso, quando isolado ou combinado com outros metais, forma diversos minerais sulfetados, como a galena (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O íon Pb<sup>2+</sup> tem raio iônico intermediário entre o K <sup>+</sup> e o Ca<sup>2+</sup> e, conseqüentemente, ocorre por substituição nos feldspatos potássicos, micas, e em menor quantidade nos plagioclásios e apatitas. Por este motivo, as rochas ígneas ácidas são mais enriquecidas em chumbo que as básicas. O chumbo é móvel nos estágios finais dos processos magmáticos (MacDonald *et al,* 1973 citado por BGS, 1991). Pode se dispersar durante o metamorfismo de baixo grau (Gebauer e Grunenfelder, 1977 citado por BGS, 1991), tendo sido esta perda também relatada nos granulitos (Sighinolfi e Gorgoni, 1978 citado por BGS, 1991).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de chumbo (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (10), no sol (10), nos meteoritos carbonosos (1.400), nas rochas crustais (10.000), na água do mar (0,03) e nos seres humanos (1.700).

Em rochas sedimentares, a distribuição do Pb é controlada pela presença de minerais detríticos (tais como feldspatos, micas e sulfetos), argilominerais e matéria orgânica. Carbonatos puros (cerca de 5 ppm Pb) e arenitos (cerca de 10 ppm Pb) são caracteristicamente empobrecidos com relação aos folhelhos (cerca de 23 ppm Pb). As rochas sedimentares com teores mais elevados são os folhelhos negros, refletindo a afinidade do Pb pela matéria orgânica (BGS, 1991).

O chumbo pode ser obtido principalmente a partir da galena e, secundariamente, de cerussita (PbCO<sub>3</sub>), anglesita (PbSO<sub>4</sub>), boulangerita (Pb<sub>4</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>11</sub>), bournonita, piromorfita (cloro-fosfato de Pb), jamesonita e wulffenita (PbMoO<sub>4</sub>) (Branco, 1982).

As fases principais do Pb nos sedimentos de drenagem são os feldspatos potássicos e as micas e, em menor importância, os plagioclásios e os silicatos ferromagnesianos. Nas proximidades de mineralizações hidrotermais, podem ocorrer sulfetos de Pb (*p.ex.* galena). Sob condições de pH elevado, essas fases podem se acumular em concentrações significativas, produzindo níveis tão elevados de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dissolvidos, que formam coberturas protetoras de baixa solubilidade. Entretanto, em drenagens ácidas, tais como as de terrenos graníticos ou de turfeiras, o PbS é dissolvido e se dispersa em

taxas controladas pela disponibilidade de óxidos de Fe e Mn para sorção. Em alguns casos, a reprecipitação e a adsorção do Pb por estes óxidos produzem níveis anômalos de Pb em sedimentos de drenagem, o que pode ser verificado pela correlação com Fe, Mn, Co, Ba e As (BGS, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

Em 1988, a produção mundial do chumbo proveniente de operações mineiras foi de 3,4 milhões de toneladas e a de sucata de 2,3 milhões de toneladas. Observa-se assim que uma grande quantidade do chumbo utilizado é reciclada. No consumo mundial, o chumbo situa-se na sexta posição dentre os metais (Fe > AI > Mn > Cu > Zn > Pb). Seu uso em baterias (50 - 70% do consumo total) continua a crescer, mas seu uso em aditivos antidetonantes (5%) na gasolina está caindo rapidamente devido aos impactos ambientais. Há também o uso do chumbo como revestimento em cabos elétricos (3-4%), em tubos e barras, em ligas, como pigmento de tinta (vermelho e branco) e como escudo anti-radiação (Koljonen *et al*, 1992).

O chumbo é mole e altamente dúctil, mas quando ligado a 10% de Sb, é obtida uma variedade dura, adequada a baterias e revestimentos de cabos. Fios de solda contém 35% Pb e 65% Sn. Uma liga resistente, dura e de difícil rompimento, utilizada na fabricação de moedas, é composta de 84% Pb, 4% Sn e 12% Sb. O metal de Wood (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn e 12,5% Cd) funde com grande facilidade (até com o calor de um fósforo) e é utilizado nos modernos sistemas anti-fogo. Outras ligas e compostos químicos são utilizados em baterias, vidros e cristais, cerâmicas, borracha e revestimentos (Koljonen *et al*, 1992).

Apesar dos problemas ambientais associados ao chumbo serem tão agudos, o consumo do metal deve continuar aumentando, pois o chumbo utilizado em baterias não pode ser substituído economicamente por qualquer outro metal (Koljonen *et al*, 1992).

O chumbo-tetraetila (PbEt4) é ainda hoje utilizado como antidetonante na gasolina, sendo responsável por uma parcela considerável do chumbo encontrado na biosfera. Por esse motivo, está sendo eliminado do processo em muitos países comprometidos com a conservação ambiental (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O chumbo não é um elemento essencial na nutrição e está presente na natureza em concentrações muito baixas. É perigoso quando presente no ambiente e um risco para os organismos terrestres. Os microrganismos do solo são mais sensíveis ao chumbo do que as plantas superiores. É bastante fixado nas porções superiores do solo e, por este motivo, a maior parte do chumbo encontrado nas plantas é de origem antropogênica, produzido pelas fumaças de motores a gasolina contendo chumbo-tetraetila e transportado pelo ar (Koljonen *et al*, 1992).

Os animais absorvem chumbo por ingestão e inalação, sendo que ele se acumula nos tecidos ricos em cálcio, tais como ossos, fígado e rins. Os animais e os seres humanos e, especialmente os fetos, bebês e crianças, ficam assim expostos a riscos para a saúde, e seus músculos e fluidos podem conter concentrações consideradas tóxicas. A acumulação de chumbo nas porções calcificadas do corpo continua até aproximadamente os dezesseis anos de idade. Os maiores efeitos tóxicos do chumbo nos animais incluem anemia, disfunções neurológicas e renais (Koljonen *et al*, 1992).

O chumbo pode afetar quase todos os órgãos internos e sistemas do corpo humano. O mais sensível é o sistema nervoso central, particularmente em crianças; danifica também os rins e o sistema reprodutivo. Não importa se o elemento foi inalado ou ingerido, pois seus efeitos são os mesmos. Em altas quantidades, o Pb pode diminuir o tempo das reações, pode causar fraqueza nos dedos, pulsos e tornozelos e possivelmente afetar a memória. Pode ainda causar anemia e danificar o sistema reprodutivo masculino. A conexão entre estes efeitos e pequenas doses de Pb ainda são desconhecidas, como também não são conhecidas evidências da carcinogenicidade do elemento em seres humanos (ATSDR, 1999).

Apesar de o chumbo ser considerado tóxico, a maior parte do que é ingerida passa pelo organismo sem ser absorvida. Entretanto, tem efeito cumulativo e pode ser carcinogênico e teratogênico (Winter, 1998).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,21 mg/dm³, nos ossos de 3,6 a 30 mg/kg, no fígado de 3 a 12 mg/kg, nos músculos de 0,23 a 3,3 mg/kg. A quantidade média de Pb numa pessoa de 70 kg é de 120 mg (principalmente nos ossos) e a ingestão média diária é de 0,06 a 0,5 mg (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o chumbo ( $\bar{x}=23,21$  ppm) (Tabela 47) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=23,21$  ppm Pb) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Pb são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 23,21$  ppm Pb) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Pb são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 9 - Litólico bom;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=23,21$  ppm Pb) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Pb são:

- mais elevados que a média no tipo Área urbana:
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem e Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Restinga.

Cloro (CI)

O cloro é o halogênio mais abundante na natureza. Tem caráter fortemente litófilo (Rankama & Sahama, 1954). É um gás amarelo-esverdeado raramente encontrado na forma livre, já que se combina com quase todos os elementos, formando minerais como o sal comum ou halita (NaCl), carnalita (KMgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) e silvita (KCl) (Winter, 1998).

É um elemento altamente móvel durante os processos hidrotermais e supergênicos. Entretanto, o íon Cl<sup>-</sup> e os complexos aniônicos de cloro são facilmente solúveis, lixiviados dos perfis de solo e transportados às bacias hidrográficas. Então, a geoquímica do cloro, similarmente à geoquímica do bromo, é intrinsicamente relacionada à química de águas e aos depósitos evaporíticos. Em solos de climas úmidos, o cloro é lixiviado para baixo nos perfis de solo e transportado com as águas de drenagem, enquanto nos solos de climas áridos e semi-áridos, o cloro se concentra nos horizontes superficiais de solo sendo o ânion predominante em solos salinos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de cloro (em ppm) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (1), no sol (8), nos meteoritos carbonosos (380), nas rochas crustais (170), na água do mar (19.870) e nos seres humanos (1.200).

O cloro se encontra nas rochas ígneas na forma do íon Cl<sup>-</sup>. Nessas, participa da constituição de minerais pouco comuns como clorossulfatos (*p.ex.* clorotionita – K<sub>2</sub>Cu(SO<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>) e clorocarbonatos (*p.ex.* fosgenita – Pb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>). Como silicato, está presente na série sodalita-helvita (alumino e sulfossilicatos), escapolita (aluminossilicato de Ca e Na) e eudialita (silicato de Na, Ca, Fe e Zr). Nas fumarolas e sublimados vulcânicos, é comum a presença do salmiac (NH<sub>4</sub>Cl – cloreto de amônio). A cloroapatita [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl] é um mineral comum nas rochas ígneas básicas. O sal comum (NaCl) é a fonte natural mais importante do cloro (Rankama & Sahama, 1954).

As concentrações de cloro são variáveis, especialmente nas rochas sedimentares, sendo as mais baixas nos arenitos. Não existem muitos minerais estáveis de cloro, mas é freqüente a sua associação, juntamente com o flúor, em minerais micáceos, apatita, hornblenda e alguns feldspatos. Em condições específicas, ânions de Cl<sup>-</sup>, móveis, são facilmente associados a alguns metais, formando minerais como AgCl, PbCl<sub>2</sub> e Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub> (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Fontes artificiais e uso

O cloro é usado em todo mundo na produção de água potável, em virtude de suas propriedades

bactericidas. É muito empregado como agente na produção de papéis, têxteis, produtos do petróleo, antissépticos, inseticidas, solventes, tintas, plásticos e muitos outros produtos industriais (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O cloro é encontrado em praticamente todas as espécies vegetais (exceto nas coníferas) e em todas as animais. A abundância maior é nos animais marinhos inferiores, tanto que em algumas espécies de antozoários, o esqueleto chega a apresentar 0,3% CI. As funções biológicas do cloro são variadas: crescimento dos vegetais, componente dos sucos gástricos, atua no transporte dos metais nos organismos, quantidade de água nos tecidos e na pressão osmótica (Rankama & Sahama, 1954; Buchanan-Smith et al, 1996).

O gás cloro é considerado muito tóxico devido à sua forte natureza oxidante, entretanto, os cloretos são relativamente inofensivos (Winter, 1998). Os efeitos dependem da dose e do tempo de exposição ao gás. Exposições a baixas concentrações do gás (1 a 10 ppm) podem causar tosses, irritações na garganta, nos olhos, na pele e nos pulmões. Exposições a altas concentrações do gás podem causar queimaduras nos olhos e na pele, obstrução dos brônquios, respiração ofegante e acelerada, coloração azulada na pele e acumulação de fluidos nos pulmões. Exposições a níveis ainda mais altos podem produzir queimaduras severas nos olhos e na pele, colapso dos pulmões e morte (ATSDR, 1999).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o cloro ( $\bar{x}=41,74~ppm$ ) (Tabela 48) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=41,74$  ppm Cl) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Cl são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea e Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=41,74$  ppm Cl) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Cl são:

- mais elevado que a média no Grupo 6 Podzólico Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte,

Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;

 menores que a média nos Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 41,74 \text{ ppm CI}$ ) com os valores médios

nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de CI são:

- mais elevados que a média nos tipos Manguezal e Restinga;
- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.



Na natureza, o cobalto ocorre em dois estados de oxidação, Co<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup>, sendo que a formação do complexo aniônico Co(OH)<sub>3</sub> também é possível. Durante o intemperismo, é relativamente móvel em ambientes oxidantes ácidos, porém, devido à sua forte afinidade sortiva com argilominerais e óxidos hidratados de Fe e Mn, esse metal não migra em fases solúveis (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Durante os processos magmáticos iniciais, o  $\mathrm{Co^{2+}}$  substitui o  $\mathrm{Fe^{2+}}$  e o  $\mathrm{Mg^{2+}}$ , que são similares em carga e raio iônico. Deste modo o  $\mathrm{Co}$  é mais enriquecido nas rochas básicas que nas ácidas (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991). O  $\mathrm{Co}$  desempenha suas propriedades calcófilas e é particionado entre as fases sulfeto (linneíta) e sulfo-arsenieto (cobaltita). Ele pode também estar associado aos sulfetos de Fe como pirita ( $\mathrm{FeS}_2$ ) e pirrotita ( $\mathrm{Fe}_{1-x}\mathrm{S}$ ) e com óxidos acessórios, tais como a magnetita ( $\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4$ ) (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). O  $\mathrm{Co}$  é considerado imóvel durante os processos metamórficos (Nicollet & Adriambololona, 1980 citado por BGS, 1991).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de cobalto (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (3.000), no sol (4.000), nos meteoritos carbonosos (600.000), nas rochas crustais (30.000), na água do mar (0,08) e nos seres humanos (20).

Na crosta terrestre, o cobalto apresenta alta concentração nas rochas ultramáficas (100 a 200 ppm), quando comparada com seu conteúdo nas rochas ácidas (1 a 15 ppm). Sua abundância nas rochas sedimentares varia de 0,1 a 20 ppm e parece estar associada com argilominerais e matéria orgânica (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Nas rochas sedimentares, o Co tende a acompanhar o Fe e o Mn, concentrando-se nas frações finas. Minerais como quartzo, feldspato e carbonato de cálcio puro geralmente apresentam muito pouco Co (<2 ppm). Os arcóseos e grauvacas são mais enriquecidos e os teores de Co refletem a abundância de minerais máficos nestas rochas (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Teores de Co de cerca de 50 ppm são comuns em argilitos muito finos. Os teores médios de Co em folhelhos negros são um pouco mais baixos, indicando que a complexação organo-metálica não é um mecanismo de enriquecimento importante (Vine e Tourtelot, 1970 citado por BGS, 1991).

O cobalto pode ser obtido de inúmeros minerais, dentre eles siegenita  $[(Co,Ni)_3S_4]$ , esfalerita, gersdorfita (NiAsS), heterogenita (óxido básico de Co), linneíta  $[(Co,Ni)_3S_4$  – da série linneíta-polidimita], cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoNiAs $_{3-x}$ ), cobaltopirita (variedade de pirita com Co), pentlandita

[(Fe,Ni) $_9$ S $_8$ ], glaucodoto [(Co,Fe)AsS], carrolita (Co $_2$ CuS $_4$ ), eritrita (arsenato hidratado de Co) e saflorita (CoAs $_2$ ) (Branco, 1982).

Uma grande quantidade do Co nos sedimentos de drenagem está contida nas fases detríticas, incluindo os silicatos ferromagnesianos, óxidos primários e sulfetos meta-estáveis. Vários desses minerais (notadamente os sulfetos e sulfoarsenetos de Co) liberam Co2+ durante o intemperismo sob condições ácidas (MacKenzie, 1975 citado por BGS, 1991). Por isso, o tamanho das plumas de dispersão do Co depende do teor de argila no sedimento e da presença das espécies de Fe e Mn e suas respectivas valências (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Fases hidratadas de Fe (tais como a goethita - α-FeOOH) são geralmente os mais importantes captores do Co, muito embora a reprecipitação com minerais de Mn neo-formados, tais como a birnessita (óxido complexo de Mn), possa ser também importante em certas condições de pH (Koljonen et al, 1992).

#### Fontes artificiais e uso

A maior parte do cobalto é destinada a superligas de Ni, Cr, Co e Mo da indústria aeroespacial (30-40% do consumo), aço inoxidável (Co-Cr-Fe), magnetos permanentes (Al-Ni-Co e Sm-Co), para a sintetização de carbetos de W, Ti, Ta e Nb utilizados no aumento da resistência de aço de ferramentas (10%) e para usos químicos e cerâmicos (30%). Existem vários substitutos efetivos para o cobalto: em aplicações de menor demanda ele pode ser substituído por Ni e Fe (Koljonen *et al*, 1992).

### Toxidez e a importância na nutrição

O cobalto é um nutriente essencial, sendo fundamental na produção de vitamina B<sub>12</sub>, porém, em elevadas concentrações é tóxico e carcinogênico. Em regiões onde exista carência de cobalto no solo, os animais ruminantes tendem a não apresentar um desenvolvimento adequado (Winter, 1998).

O Co apresenta efeitos benéficos e maléficos à saúde humana. Exposições a altas doses de cobalto podem resultar em efeitos nos pulmões e coração e dermatites. Danos no fígado e nos rins têm sido observados em animais expostos a altas quantidades do metal. Exposições a altas quantidades de cobalto radioativo ou à radiação que emitem podem modificar o material genético das células do corpo humano podendo resultar no desenvolvimento de alguns tipos de câncer. Também pode ocorrer a chamada síndrome de radiação aguda, que inclui náusea, vômitos, diarréia, sangramentos, estado de coma e até morte. Baseada em estudos em animais, IARC (International Agency for Research on Cancer) considera o Co e seus compostos como sendo possivelmente carcinogênicos aos humanos (ATSDR, 1999).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,0002 a 0,04 mg/dm³, nos ossos de 0,01 a 0,04 mg/kg, no fígado de 0,06 a 1,1 mg/kg, nos músculos de 0,028 a 0,65 mg/kg. A quantidade média de Co numa pessoa de 70 kg é de 3 mg e a ingestão média diária é de 0,005 a 1,8 mg. A dosagem de 500 mg é tóxica e a de 80 mg/kg de cloreto de cobalto via oral em ratos é considerada como letal (Winter, 1998).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o cobalto ( $\bar{x}=23,84$  ppm) (Tabela 49) pode ser considerado como um constituinte abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 23,84$  ppm Co) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Co são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 23,84 \text{ ppm Co}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Co são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhante à média no Grupo 8 Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 9 -Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 23,84 \text{ ppm Co}$ ) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Co são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento e Pastagem.



O cobre é um metal avermelhado, maleável, dúctil e um excelente condutor de eletricidade. Tem grande afinidade pelo enxofre e, assim, forma grande quantidade de minerais sulfetados, sozinho ou em combinação com outros metais (Winter, 1998).

Ocorre nos estados de oxidação 0, +1, +2 e +3, sendo que o  $Cu^{2+}$  é o íon mais comum. Forma sulfetos em condições redutoras, especialmente a calcopirita ( $CuFeS_2$ ), seu mineral de minério mais importante. Já em condições oxidantes, que prevalecem na superfície terrestre, o cobre forma hidróxidos e carbonatos, podendo até ocorrer na forma nativa (Koljonen *et al*, 1992).

O cobre é considerado o mais móvel dos metais pesados em processos supergênicos. Entretanto, em solos e sedimentos, exibe uma grande habilidade à interação química com minerais e componentes orgânicos do solo. Por isso, o cobre é um elemento pouco móvel em solos e mostra pequena variação no seu conteúdo total em perfis pedológicos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de cobre (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (60), no sol (700), nos meteoritos carbonosos (110.000), nas rochas crustais (68.000), na água do mar (3) e nos seres humanos (1.000).

Durante os processos magmáticos, o íon Cu<sup>2+</sup>, com valência baixa, é principalmente concentrado nos diferenciados primários, sendo particionado nos sulfetos e óxidos de acordo com as fugacidades do oxigênio e do enxofre. Os teores médios de cobre em minerais, apresentados por Ure & Berrow (1982, citado por BGS, 1991), são 115 ppm para as olivinas, 120 ppm para os piroxênios, 78 ppm para os anfibólios, 86 ppm para as biotitas e 62 ppm para os plagioclásios. A calcopirita é um mineral acessório comum e o principal portador de Cu em rochas ígneas básicas. Os basaltos e gabros (40 a 60 ppm) e as rochas ultrabásicas (40 ppm) sempre contêm mais Cu que as rochas intermediárias (cerca de 20 ppm) e as graníticas (cerca de 12 ppm) (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991).

Secundariamente, o cobre pode ser obtido de minerais como calcocita ( $Cu_2S$ ), bornita ( $Cu_5FeS_4$ ), covellita (CuS), cuprita (CuO), tetraedrita, malaquita [ $Cu_2CO_3(OH)_2$ ], azurita [ $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ ], pseudomalaquita (fosfato básico de Cu), crisocola (silicato hidratado de Cu), enargita, bournonita, tennantita, brochantita (sulfato básico de Cu), tenorita (CuO), calcantita ( $CuSO_4.5H_2O$ ) e o próprio cobre nativo (Branco, 1982).

Em sedimentos não mineralizados, os teores de cobre são principalmente controlados por grãos e fragmentos de composição básica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn secundários, argilominerais e matéria orgânica. Rochas clásticas com grãos de

granulação fina (particularmente os folhelhos negros) são caracteristicamente enriquecidas em Cu (cerca de 50 ppm) em relação às rochas quartzofeldspáticas e sedimentos carbonatados (5 a 15 ppm) (BGS, 1991).

No ambiente superficial, o cobre pode ser hospedado por uma gama de silicatos detríticos e óxidos nos sedimentos de drenagem. A liberação do Cu<sup>2+</sup>desses minerais é relativamente rápida sob condições ambientais ácidas (pH < 5), mas a dispersão subsegüente é controlada por ácidos húmicos, argilominerais, óxidos hidratados e carbonatos solúveis, todos eles desempenhando um papel ativo na complexação, reprecipitação e adsorção do Cu. A afinidade do Cu com a matéria orgânica tem sido amplamente documentada e pode ser responsabilizada pelo influxo de grande quantidade de Cu não detrítico aos sedimentos das drenagens que passam por regiões de turfeiras ou então com grande produção de algas. Em sedimentos ricos em óxidos hidratados de Fe e Mn, o cobre é removido da solução mais por adsorção que por reprecipitação (Robinson, 1981 citado por BGS, 1991). Entretanto, a precipitação de CaCO<sub>3</sub> (geralmente como resposta ao aumento do pH) pode causar uma rápida remoção do Cu e do Zn dos sedimentos de drenagem por reprecipitação (Rubin, 1976 citado por BGS, 1991).

### Fontes artificiais e uso

A utilização principal continua sendo a da indústria eletro-eletrônica (40-50% do consumo total), mas seu uso nesse setor está declinando enquanto o uso mais genérico está aumentando. A propriedade de elevada condutividade elétrica e térmica, boa resistência à corrosão, boa ductibilidade e maleabilidade, elevada resistência à tração, ausência de magnetismo e uma cor agradável, tornam o cobre um metal de uso amplo na indústria (Koljonen *et al.*, 1992).

A condutividade elétrica do cobre aumenta com a presença de traços de prata e diminui com teores maiores que 0,001% de Fe, P, Si, As, Sb e Sn. A resistência à corrosão é aumentada com a presença de Ag, Ni, Al e Sn, a dureza é aumentada com a presença de Mn, Fe, Ni e Si, e a maleabilidade é melhorada com a presença de Zn, Pb, P e Se (Koljonen *et al*, 1992).

Muitas das ligas de cobre são denominadas após uma primeira utilização: "prata nova" (Cu-Ni-Zn), "metal fusível" (Cu-Pb), "monel" (Cu:Ni, 1:2) e "constantan" (Cu:Ni, 1:1). O uso do cobre em moedas, indústria química e pigmentos está em franco crescimento (Koljonen *et al*, 1992).

## Toxidez e a importância na nutrição

O cobre é um micro-nutriente essencial para todos os organismos. Nas plantas, tende a ocorrer

complexado com compostos orgânicos de baixo peso molecular. É encontrado nas enzimas, tem funções vitais no metabolismo vegetal e desempenha papel fundamental na fotossíntese, respiração, distribuição de carboidratos, redução e fixação do nitrogênio, metabolismo das proteínas e paredes celulares e síntese da lignina. Como o cobre está relacionado aos mecanismos da resistência às doenças, a resistência das plantas aos ataques de fungos é também relacionada a uma disponibilidade adequada de cobre. O cobre em excesso é tóxico às bactérias e fungos e tem sido utilizado como fungicida (Koljonen *et al.*, 1992).

Os animais podem absorver cerca de 50% do cobre ingerido, que se acumula no fígado, no cérebro e nos rins. Têm sido encontradas carências de cobre no gado, mas que ocorrem apenas raramente nos seres humanos, como nas carências alimentares infantis ou nas desordens metabólicas de fundo genético (Koljonen *et al*, 1992).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 1,01 mg/dm³, nos ossos de 1 a 26 mg/kg, no fígado de 30 mg/kg, nos músculos de 10 mg/kg. A quantidade média de cobre numa pessoa de 70 kg é de 72 mg e a ingestão diária é em média de 0,50 a 6 mg. A dosagem de 85 g do metal ou de 20 g de CuSO₄ é tóxica e a de 300 mg/kg de CuSO₄ em ratos é considerada como letal (Winter, 1998).

O cobre é essencial para uma boa saúde, porém exposições prolongadas podem causar irritação nas vias respiratórias, bocas e olhos, além de dores de cabeça, vertigem, náusea e diarréia (ATS-DR, 1999).

## Cu

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o cobre ( $\bar{x}=141,72$  ppm Cu) (Tabela 50) pode ser considerado como um constituinte abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x̄ = 141,72 ppm Cu) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Cu são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 141,72$  ppm Cu) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Cu são:

 mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;

- semelhantes à média nos Grupo 6 Podzólico Norte e Grupo 8 - Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 141,72 \text{ ppm Cu}$ ) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Cu são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento e Pastagem.

## $\text{Cu}_{\text{extraível}}$

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

A média aritmética do cobre extraível é de 6,01 mg/dm³ nos solos (horizonte B) no território paranaense (Tabela 51).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x̄ = 6,01 mg/dm³ Cu<sub>extraível</sub>) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 23) mostra que os valores de Cu<sub>extraível</sub> são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea;
- menores que a média no Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=6,01~\text{mg/dm}^3~\text{Cu}_{\text{extraível}}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) mostra que os valores de Cu<sub>extraível</sub> são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 6 Podzólico Norte e Grupo 10 - Orgânico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 9 - Litólico bom.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{\mathbf{x}}=6.01~\text{mg/dm}^3~\text{Cu}_{\text{extraive}}$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 25) mostra que os valores de Cu\_{\text{extraive}} são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Vegetação secundária, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Restinga e Reflorestamento.

Contagem total

A gamaespectrometria é o registro do espectro de energia das radiações gama, provenientes de radionuclídeos naturais e/ou artificiais, contidos em solos ou rochas. Os espectrômetros, ao detectarem a radiação gama, transformam a energia do quanta em sinais elétricos, ou seja, pulsos de voltagem com amplitudes proporcionais à energia gama do quanta. Assim, a radioatividade de solos e rochas é determinada pela detecção de raios gama. A contagem total - CT é o registro das radiações gama numa ampla faixa de energia, cujos resultados são indicados em ppm de urânio equivalente (Uequiv).

A radiação cósmica é uma componente significativa da radiação natural e sua interação com a atmosfera resulta em radiações gama que podem ser detectadas na superfície terrestre. É necessário monitorar e filtrar a janela das radiações gama acima de 3.000 kev de forma a não interferir nas medidas efetuadas na amostra problema (com. pessoal Francisco Ferreira, 2004).

# Valores de referência e diferenciações do fundo radiométrico

A média aritmética da contagem total é 14,09 cps nos solos (horizonte B) no território paranaense (Tabela 52).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x̄ = 14,09 cps) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 20) mostra que os valores de contagem total são:

- mais elevados que a média na Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 14,09$  cps) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 21) mostra que os valores de contagem total são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 9 - Litólico bom;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 14,09$  cps) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 22) mostra que os valores de contagem total são:

- mais elevados que a média no tipo Reflorestamento;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Cromo (Cr)

O cromo é um elemento metálico que apresenta uma grande variação nos estados de oxidação, desde +2 até +6, além de formar complexos aniônicos e catiônicos (*p.ex.* Cr(OH)<sup>2+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2+</sup>). Os compostos com valência +3 (crômicos) e +6 (cromatos) ocorrem naturalmente (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O íon Cr³+ é particionado em espinélios e piroxênios durante os primeiros estágios de fracionamento mineral, sendo enriquecido em rochas ultrabásicas (1.000-3.000 ppm Cr) juntamente com Mg e Ni (BGS, 1991). Pode ainda substituir Fe, Ti, Al e Mg em retículos minerais, ocorrendo junto a esses elementos tanto nos silicatos como nos óxidos. O cromo é removido das fusões silicáticas formando óxidos e silicatos nos primeiros estágios de diferenciação magmática (Koljonen *et al.*, 1992).

O cromo se apresenta imóvel em metamorfismo das fácies granulito, anfibolito e xisto verde (Field & Elliot, 1974 citado por BGS, 1991), mas há evidências de que este possa se acumular durante o retrometamorfismo da fácies granulito para a fácies anfibolito (Beach & Tarney, 1978 citado por BGS, 1991). Em rochas sedimentares, pode ocorrer em fases detríticas primárias na forma de cromita (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), magnetita e ilmenita. Durante o intemperismo, o comportamento do Cr3+ lembra o do Fe<sup>3+</sup> e o do Al<sup>3+</sup>, permitindo ampla acumulação em argilominerais secundários. O cromo pode ser liberado pela dissolução de silicatos ferromagnesianos em condições de alto Eh e baixo pH, porém, a dispersão subsequente é interrompida pela tendência dos cromatos serem sorvidos por argilominerais e matéria orgânica (BGS, 1991).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de cromo (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (15.000), no sol (20.000), nos meteoritos carbonosos (3.100.000), nas rochas crustais (140.000), na água do mar (0,6) e nos seres humanos (30).

Nas rochas, a presença do cromo se relaciona com os minerais máficos. O mais importante mineral de cromo é a cromita, sendo também o mais importante mineral de minério. A abundância média é de 70 ppm nas rochas da crosta, 2.300 ppm nas ultramáficas, 250 ppm nos gabros e 10 ppm nos granitos (Koljonen *et al*, 1992). As olivinas são geralmente pobres em Cr, mas piroxênios, anfibólios e micas podem ser enriquecidos no elemento (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). A concentração média de Cr em folhelhos é reportada como sendo de 83 ppm, com valores médios mais baixos

em arenitos (27 ppm Cr) e em carbonatos (1-16 ppm Cr) (BGS, 1991).

Os óxidos diferenciados representam os minérios de cromo associados com o magmatismo. Assim, a cromita, que é mais pesada, tende a segregar-se dos silicatos e a formar depósitos econômicos. No intemperismo, o cromo acompanha o Fe e o Al sendo enriquecido nos materiais residuais, tais como as lateritas e as argilas. Sob condições oxidantes, no estado de oxidação +6, o cromo é facilmente dissolvido. A cromita é muito resistente ao intemperismo e enriquece os sedimentos associados a outros minerais resistatos. É o elemento responsável pela coloração verde das esmeraldas (variedade de berilo) e vermelha dos rubis (variedade de coríndon) (Koljonen *et al*, 1992).

#### Fontes artificiais e uso

O cromo é usado na produção de aço inoxidável, no endurecimento do aço e na cobertura de superfícies metálicas para evitar a corrosão. Na indústria do vidro, é usado para obter a coloração verde esmeralda. Os dicromatos, tais como o de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), são agentes oxidantes usados em laboratórios de química analítica. Compostos de cromo são usados como mordentes na indústria têxtil. A indústria aeronáutica usa o cromo para anodizar o alumínio. A indústria de refratários usa a cromita para a produção de tijolos e revestimentos devido ao seu elevado ponto de fusão, estrutura cristalina estável e pequena expansão sob altas temperaturas (Winter, 1998).

O cromo não é encontrado na natureza como um metal livre. O minério mais importante é a já citada cromita, encontrada em muitos países (p.ex. Turquia, EUA, África do Sul, Brasil, Albânia, Finlândia e Japão). Já a crocoíta (PbCrO<sub>4</sub>) é encontrada na Rússia, Brasil, EUA e Tasmânia (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O cromo é um nutriente essencial que funciona aumentando a tolerância à glicose no sangue e dessa forma potencializando a ação da insulina (Mertz, 1992 citado por Buchanan-Smith *et al*, 1996). O Cr³+ é um nutriente essencial que auxilia o corpo no uso de açúcar, proteínas e gordura.

O cromo é um dos mais importantes poluentes industriais. Todos os seus compostos devem ser considerados como tóxicos. A inalação de altos níveis de Cr<sup>6+</sup> pode causar irritações nasais, tais como sangramentos, ulcerações e até buracos no septo nasal. Já a ingestão de grandes quantidades de Cr<sup>6+</sup> pode causar desordens estomacais e úlceras, convulsões, danos nos rins e fígado e até morte. O contato com a pele de certa quantidade de Cr<sup>6+</sup> pode causar ulcerações (ATSDR, 1999).

Em seres humanos, os teores médios de cromo no sangue são de 0,006 a 0,11 mg/dm³, nos ossos de 0,1 a 3,3 mg/kg, no fígado de 0,02 a 3,3 mg/kg e nos músculos de 0,024 a 0,84 mg/kg. A quantidade média de cromo numa pessoa de 70 kg é de 14 mg e a ingestão média diária é de 0,01 a 1,2 mg. A dosagem de 200 mg é tóxica, sendo que a de 70 mg/kg, ministrada por via oral em seres humanos, ou a de 11.000 mg/kg do acetato via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o cromo ( $\bar{x}=105,42$  ppm) (Tabela 53) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 105,42 \text{ ppm Cr}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Cr são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea e Primeiro Planalto;

 menores que a média no Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=105,42~\text{ppm}$  Cr) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Cr são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 3 Latossolo Sul e Grupo 8 - Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 -Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=105,42~\text{ppm Cr}$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Cr são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Reflorestamento e Pastagem.



O disprósio é um metal do grupo dos ETR. A geoquímica deste grupo é geralmente influenciada por uma relação inversa entre raio iônico e número atômico, conhecida como 'contração dos lantanídeos' (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Como os outros lantanídeos, o Dy ocorre no estado de oxidação +3 (Koljonen *et al*, 1992).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o disprósio pertence ao subgrupo dos metais pesados dos ETR, com a peculiaridade de serem metais menos básicos e menos solúveis.

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de disprósio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (2), no sol (2), nos meteoritos carbonosos (280), nas rochas crustais (6.200) e na água do mar (0,00091).

O Dy não é comumente encontrado livre na natureza, mas sim em minerais como a monazita, a bastnäsita e o xenotímio (YPO<sub>4</sub>), todos contendo baixos teores de ETR, sendo difícil separá-los uns dos outros (Winter, 1998).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Dy, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas ultramáficas, dunitos, peridotitos e piroxenitos (0,05 - 0,95); nas máficas, basaltos e gabros (0,9 - 6,9); nas intermediárias, dioritos e sienitos (6 - 13); nas ácidas, granitos e gnaisses (5 - 7); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (5 - 8); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (4,6 - 5,4); nos folhelhos (4 - 5,8); nos arenitos (2,6 - 7,2) e nos calcários e dolomitos (0,8 - 2,1).

## Fontes artificiais e uso

As capacidades do disprósio de absorção termal de nêutrons e alto ponto de fusão sugerem usos metalúrgicos em aplicações de controle nuclear para produção de ligas com aço inoxidável. Em combinação com o vanádio e outros terras raras, o Dy é usado na fabricação de materiais para raios *laser*. Calcogenetos de Dy-Cd são fontes de radiação infravermelha e são usados no estudo de reações químicas. O disprósio também é usado em discos de CD (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O Dy não apresenta papel biológico conhecido. Todos os seus compostos devem ser considerados altamente tóxicos. A poeira do metal possui risco de fogo e explosão (Winter, 1998). Segundo Nautilus (2004), o disprósio tem uma baixa toxicidade aguda, mas sais solúveis injetados via intravenosa podem causar alguma degeneração do fígado e do baço.

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o disprósio ( $\bar{x} = 5.80$  ppm) (Tabela 54) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 5.80$  ppm Dy) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Dy são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- semelhantes à média no Segundo Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=5.80$  ppm Dy) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Dy são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 5.80$  ppm Dy) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Dy são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.

Enxofre (S)

Dos elementos menores, o enxofre, depois do Ti, Mn e P é mais abundante nas partes superiores da litosfera. Além disso, é mais abundante que Ca, Ni e metais alcalinos (Rankama & Sahama, 1954). Em conseqüência disso, é um dos elementos de maior importância geoquímica, sendo considerado, obviamente, como calcófilo. Segundo Koljonen *et a.* (1992), o enxofre é um elemento não-metálico, que na natureza ocorre nos estados de oxidação –2, 0, +3, +4, +5 e +6, sendo os mais importantes os estados –2 (em sulfetos) e +6 (em sulfatos).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de enxofre (em ppm) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (500), no sol (400), nos meteoritos carbonosos (41.000), nas rochas crustais (420), na água do mar (928) e nos seres humanos (2.000).

Na crosta terrestre, o enxofre ocorre principalmente como sulfetos, com sulfatos encontrados nos minérios formados próximo à superfície terrestre e em sedimentos (Koljonen *et al,* 1992). Segundo Noddack & Noddack (1931a) citado por Rankama & Sahama (1954), o conteúdo médio de enxofre nos sulfetos magmáticos primários é de 40,4%.

O enxofre pode ser obtido da pirita, do gás natural e do próprio enxofre nativo (Branco, 1982).

As rochas que se formam durante os primeiros estágios de cristalização contêm pouco enxofre. Apesar de alguns silicatos e fosfatos, como os pertencentes ao grupo da sodalita-helvita, das escapolitas e das apatitas, conterem enxofre na forma de ânions sulfetos e sulfatos, sua importância geoquímica nesta fase magmática é pequena. Os cálculos apresentados por Rankama & Sahama (1954) demonstram que, nas rochas ígneas, o enxofre está ocorrendo de forma quase quantitativa nos sulfetos independentes (pirita, calcopirita, pentlandita e bornita) e que as rochas básicas contêm mais enxofre do que as ácidas, apesar que alguns granitos e pegmatitos graníticos podem conter notáveis quantidades de certos sulfetos.

Quando começa o estágio final de cristalização magmática e se formam os pegmatitos, separa-se mais enxofre que nos estados iniciais. Entretanto, a concentração em grande escala do enxofre não se verifica até chegarem os estágios pneumatolíticos e hidrotermais (Rankama & Sahama, 1954).

#### Fontes artificiais e uso

É um elemento industrial não-metálico essencial, além de ser um dos mais importantes nas indústrias química, de fertilizantes e de manufatura de borracha. Alguns usos finais para o enxofre em 1988, nos EUA, são: fertilizantes (74%), outros

produtos químicos (10%), mineração de metais (2%), refino de petróleo (8%) e outros usos (6%) (Koljonen *et al*, 1992). Segundo Winter (1998), a maioria do enxofre produzido é usado na produção de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), além de ser utilizado como componente da pólvora negra (mistura de KNO $_3$ , carbono e enxofre).

### Toxidez e a importância na nutrição

É um nutriente essencial para plantas e animais. Tem papel fundamental na síntese de proteínas e metabolismos secundários, além de ser o constituinte de algumas enzimas e vitaminas como as B, e H (Jansson, 1992).

O enxofre é o menor constituinte das gorduras, fluidos corporais e minerais do esqueleto, como também é o componente-chave na maioria das proteínas (contido nos aminoácidos metionina e cisteína). Sua abundância nos seres humanos é de cerca de 2.000 ppm. O enxofre elementar é relativamente inofensivo, mas é muito tóxico para algumas bactérias e fungos, sendo que a poeira do elemento irrita os olhos (Winter, 1998).

S

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o enxofre ( $\bar{x}=222,30$  ppm) (Tabela 55) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 222,30 \text{ ppm S}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de S são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea:
- semelhantes à média no Primeiro Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média no Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=222,30$  ppm S) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de S são:

- mais elevados que a média no Grupo 11 -Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 8 - Litólico e Grupo 9 -Litólico bom:
- menores que a média nos Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=222,30~\text{ppm S}$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de S são:

- mais elevados que a média nos tipos Floresta, Manguezal e Restinga;
- semelhantes à média nos tipos Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Reflorestamento e Pastagem.

# $\mathbf{S}_{\text{extraível}}$

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

A média aritmética do enxofre extraível nos solos (horizonte B) no território paranaense é de 11,13 mg/dm³ (Tabela 56).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=11,13~\text{mg/dm}^3\,\text{S}_{\text{extraivel}}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 23) mostra que os valores de  $S_{\text{extraivel}}$  são:

 mais elevados que a média na Planície litorânea e Primeiro Planalto; • semelhantes à média no Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=11,13~\text{mg/dm}^3~\text{S}_{\text{extraível}}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) mostra que os valores de  $\text{S}_{\text{extraível}}$  são:

- mais elevados que a média no Grupo 9 -Litólico bom:
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 7 -Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 10 -Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=11,13~\text{mg/dm}^3\,\text{S}_{\text{extraivel}}$ ) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 25) mostra que os valores de  $\text{S}_{\text{extraivel}}$  são:

- mais elevados que a média nos tipos Manguezal e Restinga;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.

Érbio (Er)

O érbio é um metal do grupo dos ETR. A geoquímica deste grupo é geralmente influenciada por uma relação inversa entre raio iônico e número atômico, conhecida como 'contração dos lantanídeos' (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Como os outros lantanídeos, o Er ocorre no estado de oxidação +3 (Koljonen *et al*, 1992).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o érbio pertence ao subgrupo dos metais pesados dos ETR, com a peculiaridade de serem metais menos básicos e menos solúveis.

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de érbio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (2), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (180), nas rochas crustais (3.000) e na água do mar (0,0009).

O érbio pode ser obtido de minerais como euxenita (óxido complexo de ETR, Nb e Ta), monazita e bastnäsita (Branco, 1982).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Er, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (0,9 - 3,9); nas intermediárias, dioritos e sienitos (3,9 - 7); nas ácidas, granitos e gnaisses (3,5 - 4,2); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (3,1 - 4,6); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (2,5 - 3,8); nos folhelhos (2,5 - 4); nos arenitos (1,6 - 4,9) e nos calcários e dolomitos (0,4 - 1,7).

# Fontes artificiais e uso

Não há disponibilidade comercial de Er suficientemente puro para que se possam desenvolver aplicações industriais. No entanto, é um dado adquirido que desempenhará um importante papel no desenvolvimento de novos *lasers*, bem como na indústria eletrônica e na fabricação de instrumentos de medida. A mais importante aplicação do érbio e outros terras raras pesados, relaciona-se com o estudo das propriedades químicas, físicas e metalúrgicas da matéria (Nautilus, 2004).

O Er apresenta usos nas indústrias de filtros fotográficos, nuclear e metalúrgica. Nesta última, quando adicionado ao vanádio, o érbio se torna maleável e fácil de ser trabalhado. O óxido de érbio é cor-de-rosa e usado como corante em vidros e porcelanas (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

A toxicidade de cristais de érbio tem sido alvo de estudo pormenorizado. Quando inalado ou injetado na corrente sanguínea, pode causar graves danos biológicos. Apesar disto, os investigadores classificam os ETR como de toxicidade relativamente baixa. Uma vez que ainda não foi feito um estudo sobre o efeito de pequenas concentrações de érbio no corpo humano, seu manuseio deve ser feito com cuidado (Nautilus, 2004).

O Er não apresenta função biológica conhecida, apesar de poder estimular o metabolismo (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o érbio ( $\bar{x}=3.18$  ppm Er) (Tabela 57) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=3.18$  ppm Er) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Er são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=3.18$  ppm Er) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Er são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=3.18$  ppm Er) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Er são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.

Escândio (SC)

O escândio é um elemento metálico que ocorre na natureza no estado de oxidação + 3. É branco-prateado, mas desenvolve uma película superficial amarelada ou rosada quando exposto ao ar. Nas estruturas dos minerais, substitui Mg, Fe, Al, Cr e Ti. Durante a diferenciação magmática, é enriquecido nas rochas máficas que cristalizam nos estágios iniciais, mas também está presente em pegmatitos e em depósitos hidrotermais, onde ocorre com minerais de ETR, Y, Ti, Be, Zr, W, Nb, Ta e Sn (Koljonen *et al.*, 1992).

A abundância litosférica do escândio mostra que este é enriquecido nas rochas máficas e nos sedimentos argilosos, enquanto nos arenitos e calcários seu conteúdo é baixo. O Sc³+ pode substituir o Al³+, o Fe³+, o Y³+ e o Ti⁴+; então, o elemento ocorre principalmente associado aos minerais ferromagnesianos e biotita. O Sc mostra preferência para formar complexos com PO₄²-, SO₄²-, CO₃²-, Fe aminas. O íon fosfato é o mais efetivo na precipitação de compostos de escândio, desse modo, nas fosforitas, um forte enriquecimento em escândio é considerado normal (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de escândio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (30), no sol (40), nos meteoritos carbonosos (6.500), nas rochas crustais (26.000) e na água do mar (0,0015).

O conteúdo de Sc nos solos superficiais é controlado principalmente pelo material fonte, e suas concentrações mais baixas são reportadas em solos arenosos e orgânicos leves, enquanto que altas quantidades têm sido encontradas em solos derivados de rochas graníticas e vulcânicas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Basicamente, a única fonte de obtenção de escândio na natureza é o mineral thortveitita [(Sc,Y)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>], apesar de ocorrer em minerais como a sterretita e a kolbeckita, ambos fosfatos hidratados de escândio (Branco, 1982).

Nas rochas, está presente nos minerais máficos como piroxênios, micas, anfibólios e granadas. O escândio é abundante em carbonatitos com teores dez vezes maiores que nos calcários. A abundância média é de 13 ppm nas rochas da crosta, 10 ppm nas rochas ultramáficas, 35 ppm nas rochas máficas e 5 ppm nos granitos. Os minerais máficos que contêm escândio são facilmente intemperizados. O escândio é adsorvido por argilas e hidróxidos de ferro e alumínio e, sob clima quente e úmido, é concentrado nas bauxitas e lateritas. O teor nos sedimentos é governado principalmente pelo material fonte. Como muitos dos minerais de escândio são resistentes ao intemperismo, o escândio é tam-

bém enriquecido nos depósitos residuais que contêm minerais densos e resistentes (Koljonen *et al*, 1992).

#### Fontes artificiais e uso

Para uso industrial, o escândio é obtido como subproduto dos minérios de Sn e W. Minérios de escândio com altos teores (> 0,03 % Sc) são raros, mas com teores baixos são abundantes. Se ocorresse um forte aumento de demanda por escândio, rochas máficas como piroxenitos (40 a 200 ppm Sc), carbonatitos e fosforitas poderiam ser explotadas em busca do minério (Koljonen *et al*, 1992). O iodeto de escândio é adicionado às lâmpadas de vapor de mercúrio para a produção de uma luz mais intensa e eficiente, semelhante à luz do sol, ideal para transmissões de televisões coloridas. Na forma elementar, o Sc é usado no rastreamento de isótopos em análises de óleo cru (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O escândio não apresenta papel biológico conhecido e, como são pouco conhecidos e estudados, todos os compostos de escândio devem ser considerados como tóxicos e carcinogênicos. Em seres humanos, os teores médios no sangue são de aproximadamente 0,008 mg/dm³, nos ossos de aproximadamente 0,001 mg/kg e no fígado de 0,0004 a 0,0014 mg/kg. A quantidade média de Sc numa pessoa de 70 kg é de aproximadamente 0,2 mg. A dosagem de 4.000 mg/kg de cloreto de escândio ministrada por via oral em ratos é considerada como letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o escândio ( $\bar{x}=31,04$  ppm) (Tabela 58) pode ser considerado como um constituinte abundante nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x̄ = 31,04 ppm Sc) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Sc são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=31,04$  ppm Sc) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Sc são:

 mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzóli-

- co Norte e Grupo 11 Sedimentar eutrófico:
- semelhantes à média nos Grupo 5 Podzólico arenoso e Grupo 8 - Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 -Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 31,04 ppm Sc) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Sc são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento e Pastagem.

Estanho (Sn)

O estanho é um metal prateado, dúctil e com estrutura cristalina sólida. Apresenta duas formas alotrópicas: o estanho cinza com estrutura cúbica, que muda à temperatura de 13,2°C para a forma branca, comum do metal. O estanho resiste ao ataque da água do mar, mas é atacado por álcalis, ácidos e sais ácidos (Winter, 1998).

A mobilidade do Sn durante o intemperismo é altamente dependente do pH. O Sn<sup>2+</sup>, um forte agente redutor, pode estar presente apenas em ambientes ácidos e redutores. O estanho na forma solúvel segue o comportamento do Fe e do Al, permanecendo nos resíduos da alteração intempérica juntamente com os hidróxidos destes metais. A habilidade do Sn para formar complexos com substâncias orgânicas, ambos solúveis e insolúveis, tem sido reportada e, por essa razão, o estanho é geralmente enriquecido em biólitos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Há evidências de que em ambientes aquáticos, a forma inorgânica do Sn seja metilada para vários compostos (Craig & Rapsomanikis, 1981 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Formas organometálicas do Sn e suas facilidades em bioacumulação estão recebendo mais atenção devido ao crescimento da distribuição do estanho no meio ambiente e suas possibilidades de risco à saúde (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de estanho (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (4), no sol (9), nos meteoritos carbonosos (1.200), nas rochas crustais (2.200), na água do mar (0,01) e nos seres humanos (200).

A abundância do Sn nas rochas mostra altas concentrações em sedimentos argilosos (6 a 10 ppm) e baixas em rochas ultramáficas e calcárias (0,35 a 0,5 ppm). O estanho tende a formar poucas espécies minerais independentes, das quais a cassiterita (SnO<sub>2</sub>), fortemente resistente ao intemperismo, é o mais importante mineral-minério. É conhecida a ocorrência de estanho nas formas Sn<sup>2+</sup> e Sn<sup>4+</sup>, além da sua capacidade de formar inúmeros complexos aniônicos de óxidos e hidróxidos. O comportamento do estanho nos solos é pouco conhecido (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Além da cassiterita, outros minerais são usados como fontes de obtenção de estanho: franckeíta ( $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$ ), cilindrita ( $Pb_3Sn_4Sb_2S_{14}$ ), hidrocassiterita ( $H_2SnO_3$ ), herzenberguita (SnS) e estanita ( $Cu_5FeSnS_4$ ) (Branco, 1982).

Durante os processos magmáticos, o  $\rm Sn^{4+}$  pode substituir  $\rm Ti^{4+}$  e  $\rm Fe^{3+}$  em minerais acessórios como esfeno ( $\rm CaTiSiO_5$ ), ilmenita, rutilo ( $\rm TiO_2$ ) e magnetita. Este íon de alta carga é fortemente concentrado em complexos do tipo ( $\rm SnO_4$ )<sup>4-</sup> em magmas

residuais, tornando-se enriquecido mais em rochas ácidas (cerca de 3,5 ppm) do que em rochas básicas (cerca de 1 ppm). Em rochas sedimentares, a concentração de Sn é controlada principalmente pela abundância de minerais resistatos como cassiterita, esfeno e magnetita (BGS, 1991).

Pequenas quantidades de Sn dissolvido durante o intemperismo de micas podem precipitar com hidrolisados ricos em Al, contribuindo para a grande acumulação deste metal nas bauxitas (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991). Em solos tropicais foram reportados valores de até 60 ppm de Sn, com uma grande proporção retida em argilominerais e matéria orgânica (Aubert & Pinta, 1977 citado por BGS, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

O estanho é um importante componente de ligas metálicas incluindo soldas, metais fusíveis, peltre, bronze, metais para fabricação de sinos, entre outros. É utilizado como película de revestimento em latas de cerveja, refrigerante e alimentos em conserva, e para prevenir a corrosão do aço comum. Sais de estanho pulverizados sobre vidro são usados para produzir películas condutoras de eletricidade, usadas para painéis luminosos e vidros de janelas à prova de congelamento em climas frios. É usado também na produção de vidros e na tecnologia dos supercondutores em ligas de Nb-Sn. Os compostos de estanho trialquil e triaril são biocidas com grandes impactos ambientais. A tributiltina é o agente ativo de tintas antiferrugem usadas em navios. O cloreto de estanho (SnCl<sub>a</sub>.H<sub>a</sub>O) é usado em química como um agente redutor (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O metal não se constitui num grande risco. Entretanto, todos os compostos de estanho, principalmente os organo-estaníferos, devem ser vistos como extremamente tóxicos. Níveis elevados de compostos de estanho são capazes de causar câncer (carcinogênicos) e talvez mutações (teratogênicos). Os compostos orgânicos de Sn, quando utilizados em produtos bactericidas e fungicidas em ambientes marinhos costeiros, podem provocar problemas graves à biota local (Winter, 1998).

A inalação de fumaças provenientes da fundição de estanho pode produzir efeitos adversos aos pulmões. A ingestão de grandes quantidades de compostos inorgânicos de Sn pode causar dores de estômago, anemia e problemas nos rins e no fígado. A inalação, ingestão ou contato com a pele de alguns compostos orgânicos de estanho, como o trimetil-estanho e o trietil-estanho, pode interferir no funcionamento do cérebro e do sistema nervoso; em muitos casos pode causar a morte. Compostos inorgânicos ou orgânicos de estanho podem

causar irritações na pele e nos olhos (ATSDR, 1999).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de aproximadamente 0,38 mg/dm³, nos ossos de 1,4 mg/kg, no fígado de 0,23 a 2,3 mg/kg e nos músculos de 0,33 a 2,4 mg/kg. A quantidade média de Sn numa pessoa de 70 kg é de 20 mg e a ingestão média diária é de 0,2 a 3,5 mg. A dosagem de 700 mg/kg de cloreto estanoso por via oral em ratos é considerada como letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o estanho ( $\bar{x}=3,38$  ppm) (Tabela 59) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=3,38~\text{ppm}$  Sn) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Sn são:

 semelhantes à média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto, Terceiro Planalto;  menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=3,38$  ppm Sn) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Sn são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 9 - Litólico bom;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 3,38$  ppm Sn) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Sn são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Estrôncio (Sr)

O estrôncio, a exemplo dos outros metais alcalino-terrosos, ocorre na natureza no estado de oxidação + 2. Nas rochas, substitui Ca, K e Ba nos retículos cristalinos e se faz presente nos minerais formadores de rocha, principalmente plagioclásios e feldspatos potássicos. Durante a diferenciação magmática, cristaliza nos plagioclásios a partir de fusões silicáticas. É usualmente empobrecido nos diferenciados tardios como aplitos e pegmatitos graníticos. Nos estágios hidrotermais, o Sr ocorre na forma de carbonatos e sulfatos. Caracteristicamente é enriquecido em rochas alcalinas e, em especial, nos carbonatitos (Koljonen *et al.*, 1992).

As características biogeoquímicas do Sr são muito similares às do Ca, sendo muito freqüente sua associação com este. As proporções entre Sr e Ca parecem ser relativamente estáveis na biosfera e, por essa razão, são usadas para identificar um eventual aumento gradativo e progressivo do elemento no ambiente, de causa antrópica ou não (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O estrôncio é facilmente mobilizado durante o intemperismo, especialmente em ambientes oxidantes ácidos, onde é incorporado em argilominerais e fortemente retido pela matéria orgânica. Entretanto, a maioria do Sr é precipitada como carbonato biogênico, proveniente das conchas de invertebrados. O conteúdo de estrôncio nos solos é fortemente controlado pelas rochas-fonte e pelo clima e, por essa razão, suas concentrações variam nos horizontes superficiais de 18 a 3.500 ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

A distribuição do Sr em perfis de solo segue o trend geral da circulação de soluções nos solos. Contudo, esta pode ser irregular, dependendo das propriedades do solo. Em solos ácidos, o Sr é fortemente lixiviado perfil abaixo. Em solos calcários, o estrôncio pode ser substituído por vários cátions, em particular, o íon hidrogênio. O deslocamento do Sr por soluções de Ca tem implicações práticas na recuperação de solos contaminados (Lagerwerff & Kemper, 1975 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O Sr é relativamente imóvel em metamorfismo de alto grau, sendo freqüentemente concentrado em associação com Ba e Zr em granulitos (Drury, 1973 citado por BGS, 1991). Entretanto, distribuições pervasivas podem ocorrer durante alterações hidrotermais e metamorfismos de contato (Gale & Roberts, 1974 citado por BGS, 1991) e altos teores em granulitos têm sido atribuídos à transferência de estrôncio da crosta inferior, durante o escape de gases do manto (Korringa & Noble, 1971 citado por BGS, 1991). Concentrações anômalas de Sr foram reportadas em veios alterados em granitóides (White, 1966 citado por BGS, 1991).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de estrôncio (em ppb) em diversos sistemas é a

seguinte: no universo (40), no sol (50), nos meteoritos carbonosos (8.900), nas rochas crustais (360.000), na água do mar (8.100) e nos seres humanos (4.600).

A abundância média de estrôncio é de 260 ppm nas rochas da crosta, 400 ppm nos gabros e 220 ppm nos granitos. É tipicamente enriquecido em rochas alcalinas e muito especialmente nos carbonatitos. De fato, altas concentrações (cerca de 0,4 % Sr) são boas indicadoras da presença de carbonatitos, já que as rochas carbonáticas sedimentares têm em torno de 0,05 % Sr (Koljonen *et al,* 1992).

As principais fontes de obtenção são os minerais celestita (SrSO<sub>4</sub>) e estroncianita (SrCO<sub>3</sub>), além de associações com a stromeyerita (CuAgS) (Branco, 1982).

Silicatos contendo estrôncio são resistentes ao intemperismo, enquanto os carbonatos se desintegram facilmente, indicando que a maioria do estrôncio dissolvido na água se origina de sedimentos e rochas sedimentares químicas. Na forma dissolvida, o estrôncio migra mais lentamente do que o cálcio, e mais rápido do que o bário. Nos sedimentos, precipita como carbonato ou sulfato e ocorre em evaporitos (Koljonen *et al*, 1992).

#### Fontes artificiais e usos

O estrôncio é usado na produção de fogos de artifício dando a coloração vermelha. O isótopo <sup>90</sup>Sr é radioativo e produzido pela poluição nuclear. O estrôncio é usado na fabricação de vidro para tubos de imagem de televisão a cores e em materiais ópticos. É também empregado nos processos metalúrgicos de refino de zinco (Winter, 1998).

Numerosos estudos têm sido efetuados sobre o <sup>90</sup>Sr em ambientes biológicos. Muitos autores afirmaram que este isótopo, como poluente, é facilmente móvel em solos leves e, por esse motivo, absorvido pelas plantas (Pavlotskaya, 1974, Salnikov *et al*, 1976, Tikhomirov *et al*, 1976 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O <sup>90</sup>Sr é facilmente re-precipitado por óxidos hidratados de Fe, o que permite sua acumulação em horizontes de solo ricos em ferro (Pavlotskaya *et al*, 1976 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Toxidez e a importância na nutrição

O estrôncio não é tóxico, exceto em suas formas radioativas produzidas artificialmente (*p.ex.* <sup>90</sup>Sr), não apresentando papel biológico conhecido. O estrôncio assemelha-se ao cálcio, e os processos fisiológicos do corpo humano não são capazes de distinguí-los com exatidão. Assim, o Sr é absorvido pelo corpo e armazenado nos ossos no lugar do cálcio. Este processo também ocorre com o isótopo radioativo <sup>90</sup>Sr. O <sup>90</sup>Sr está muito disseminado no ambiente (Winter, 1998), sendo que a única forma de diminuir a quantidade deste isótopo no ambien-

te é o seu decaimento radioativo, já que sua meiavida é de apenas 29 anos (ATSDR, 1999).

Exposições a altos níveis de estrôncio estável podem resultar no enfraquecimento dos ossos em crescimento, sendo que as crianças são mais susceptíveis aos efeitos nocivos do estrôncio radioativo que os adultos. Exposições a altos níveis de estrôncio radioativo podem causar câncer. Leucemia tem sido observada em pessoas expostas a quantidades relativamente altas de estrôncio, assim como câncer nos ossos, no nariz, no sangue, nos pulmões e na pele tem sido observado em animais de laboratório. A IARC determinou que o isótopo radioativo do Sr é carcinogênico. A respiração ou ingestão de altos níveis do 90 Sr podem prejudicar a coluna dorsal e causar anemia, além de impedir a coagulação apropriada do sangue (ATSDR, 1999).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,031 mg/dm³, nos ossos 36 a 140 mg/kg, no fígado 0,05 a 0,36 mg/kg, nos músculos 0,12 a 0,35 mg/kg. A quantidade média de Sr numa pessoa de 70 kg é de 320 mg e a ingestão média diária varia entre 0,8 a 5 mg. A dosagem de 2.250 mg/kg de cloreto de estrôncio ministrada por via oral em ratos é considerada como letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o estrôncio ( $\bar{x}=36,95$  ppm) (Tabela 60) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 36,95 \text{ ppm Sr}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Sr são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea e Terceiro Planalto:
- menores que a média nos Grupos Bauru-Cajuá

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=36,95~\text{ppm Sr}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Sr são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 4 - Latossolo textura média;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 9 - Litólico bom;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8
   Litólico, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 -Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 36,95 \text{ ppm Sr}$ ) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Sr são:

- mais elevados que a média no tipo Área urbana:
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento e Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Európio (Eu)

O európio é um metal do grupo dos ETR ou lantanídeos. A geoquímica deste grupo é geralmente influenciada por uma relação inversa entre raio iônico e número atômico, conhecida como 'contração dos lantanídeos' (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). É o metal mais reativo deste grupo de elementos, oxidando-se rapidamente em contato com o ar. O európio se assemelha ao Ca em reações com a água (Winter, 1998).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o európio pertence ao subgrupo dos metais leves dos ETR, com a peculiaridade de serem metais mais básicos e mais solúveis.

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de európio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,5), no sol (0,5), nos meteoritos carbonosos (60), nas rochas crustais (1.800) e na água do mar (0,00013).

As abundâncias e as taxas La-Sm/Eu-Lu são maiores em granitos e particularmente em carbonatitos, do que em outros tipos de rochas (Koljonen *et al*, 1992). As principais fontes de obtenção de Eu são os minerais de monazita e bastnäsita (Branco, 1982).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Eu, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (0,8 - 3,5); nas intermediárias, dioritos e sienitos (1,3 - 2,8); nas ácidas, granitos e gnaisses (1,1 - 2); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (1 - 1,9); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (1 - 1,8); nos folhelhos (1 - 1,4); nos arenitos (0,7 - 2) e nos calcários e dolomitos (0,2 - 0,4).

#### Fontes artificiais e uso

Até 1964, o európio foi utilizado principalmente como captador de nêutrons no controle de reatores nucleares. Nesta data, ocorreu uma revolução na indústria dos ETR, originada pelo anúncio do desenvolvimento de um novo fósforo vermelho para televisões coloridas. Este consistia de ortovanadato de ítrio ativado por Eu, que veio substituir o sulfeto de Cd-Zn ativado por Ag. Devido a esta descoberta, o consumo de európio teve um aumento significativo na indústria (Nautilus, 2004).

Os isótopos de Eu ainda são usados como absorventes de nêutrons em aplicações de controle

nuclear, além de seu uso em ligas e materiais da indústria do *laser* (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

A toxicidade do európio é desconhecida. No entanto, devido à sua elevada reatividade, seu manuseio deve ser efetuado com cuidado (Nautilus, 2004).

O Eu não apresenta função biológica conhecida. Todos os seus compostos devem ser considerados como sendo altamente tóxicos (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o európio ( $\bar{x}=1,63$  ppm) (Tabela 61) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,63$  ppm Eu) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Eu são:

- semelhantes à média no Primeiro Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea,
   Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,63$  ppm Eu) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Eu são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=1,63$  ppm Eu) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Eu são:

 semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.

Ferro (Fe)

O Fe é um dos constituintes maiores da litosfera (cerca de 5%), sendo concentrado principalmente nas séries máficas de rochas magmáticas. Entretanto, sua abundância global é calculada em 45 % (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

É um elemento metálico que ocorre na natureza nos estados de oxidação 0, +2, +3 e +6. Na crosta, é o quarto elemento mais comum, depois do oxigênio, do silício e do alumínio. Nas rochas está presente, na maioria dos casos, como silicatos, óxidos, sulfetos e carbonatos. Nos minerais, o Fe<sup>3+</sup> é substituído por Al, Ti, Cr e V, e o Fe<sup>2+</sup> por Ni, Co, Mg e Mn (Koljonen *et al*, 1992). O ferro mostra um comportamento imóvel nos ambientes metamórficos de médio e alto grau em rochas básicas (Nicollet & Adriambololona, 1980 citado por BGS, 1991).

A geoquímica do ferro é muito complexa no ambiente terrestre e amplamente controlada pela fácil mudança de seus estados de valência em resposta às diferentes condições físico-químicas do meio. O ciclo de comportamento geoquímico do Fe é muito semelhante aos ciclos do oxigênio, do enxofre e do carbono (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

As reações do ferro em processos de intemperismo são fortemente dependentes do sistema Eh-pH no meio ambiente e dos estados de oxidação dos compostos envolvidos. A regra geral que governa a mobilização e a fixação do ferro é que condições oxidantes e alcalinas promovam a precipitação, enquanto que condições ácidas e redutoras permitam a dissolução dos compostos de ferro. O Fe liberado se precipita facilmente como óxidos e hidróxidos, mas é substituído por Mg e Al em outros minerais (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Nos solos, o ferro ocorre principalmente na forma de óxidos e hidróxidos como pequenas partículas ou associados às superfícies de outros minerais. Entretanto, em horizontes de solo ricos em matéria orgânica, o ferro ocorre principalmente na forma de quelatos orgânicos. Minerais de ferro livres que ocorrem no solo são usados para a caracterização de solos e horizontes de solos. Alguns minerais de ferro são formados pedogeneticamente: hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita, ferrihidrita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O), goethita, lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), ilmenita, pirita, sulfeto ferroso (FeS) e jarosita (KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de ferro (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (1.100.000), no sol (1.000.000), nos meteoritos carbonosos (220.000.000), nas rochas crustais (63.000.000), na água do mar (3) e nos seres humanos (60.000).

A abundância do Fe nas rochas sedimentares é determinada por uma grande quantidade de fatores que incluem a proveniência, as condições de Eh-pH, a profundidade da alteração ou da diagênese e a granulometria do sedimento. Na maioria das situações, os óxidos hidratados são as fases dominantes do Fe, embora óxidos primários, silicatos ferromagnesianos (p.ex. anfibólios e piroxênios) e sulfetos (p.ex. pirrotita) possam contribuir com algum Fe (BGS, 1991). Nas rochas sedimentares de granulação fina, é bastante comum a identificação da pirita autigênica e da siderita (FeCO<sub>3</sub>) (Berner, 1981 citado por BGS, 1991).

A tendência das fases hidratadas do Fe em formar coberturas superficiais de óxidos pode se refletir numa relação direta entre o teor total de Fe e a superfície específica de partículas sedimentares (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Desse modo, as argilas, os folhelhos e as grauvacas (com mais de 6% Fe) são geralmente mais enriquecidos que os arcóseos (cerca de 3% Fe), que os arenitos quartzo-feldspáticos (cerca de 0,5% Fe) e que os carbonatos (cerca de 0,5% Fe) (BGS, 1991).

O ferro é o constituinte principal dos silicatos ferromagnesianos, tais como olivinas, piroxênios, anfibólios e biotita. Também é abundante em uma ampla gama de sulfetos e óxidos. Durante os processos magmáticos, concentra-se nos produtos intermediários do fracionamento e é geralmente enriquecido nas rochas básicas em relação aos litotipos ácidos, intermediários e ultrabásicos (BGS, 1991).

A principal fonte de obtenção de ferro é a hematita, além dos minerais: magnetita, siderita, limonita (mistura de óxidos hidratados de Fe), magnomagnetita (óxido de Fe e Mg), pirita, goethita, chamoisita (silicato básico de Mg e Fe) e turingita (silicato de Al e Fe) (Branco, 1982).

O ferro pode estar presente nos sedimentos de drenagem, em uma grande quantidade de espécies minerais, incluindo silicatos ferromagnesianos, óxidos (p.ex. magnetita) e uma ampla variedade de fases de óxidos (p.ex. limonita e goethita), mas seu comportamento e dispersão subsequentes são controlados pela oxi-redução do ambiente. O Fe dissolvido é, em geral, facilmente precipitado com o aumento do pH ou do Eh e esse fato se torna o responsável pela presença de coberturas de óxidos hidratados (goethita, limonita, lepidocrocita e hematita) sobre fragmentos de minerais e de rochas dos sedimentos das drenagens em ambientes aeróbicos. Além de influenciar a distribuição regional do Fe, essas coberturas exercem um forte controle sobre a distribuição de Ba, Mo, As e dos metais de transição do período 4 da tabela periódica, todos sujeitos à adsorção por (ou reprecipitação com) óxidos hidratados de Fe (BGS, 1991).

### Fontes artificiais e uso

O ferro é o principal metal industrial. Cerca de 99% da produção é destinada à manufatura de ferro e aço. O ferro fundido contém grandes quantidades de carbono na forma elementar, como grafite, enquanto que no aço ele está principalmente como carbeto, embora em quantidades menores que 2 %. O aço também contém Mn e quantidades residuais de elementos como P, S e Si. A presença de P e Si aumenta a dureza do aço, mas também sua fragilidade; os elementos Ti e Be aumentam a dureza sem perda de resistência à corrosão; Cr, Ni, Mo, V, W e Cu aumentam a dureza e a resistência mecânica e química e Al e B fazem com que o ferro possa ser soldado (Koljonen et al, 1992).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O ferro é essencial para os processos fisiológicos de todos os seres vivos, além de ser o primeiro elemento cuja deficiência como nutriente nas plantas foi documentado na forma de sintomas específicos (Koljonen *et al.*, 1992).

Os papéis desempenhados pelo ferro na fisiologia são numerosos. Nas plantas, um dos mais importantes é a participação na assimilação da clorofila. O sintoma mais facilmente detectável de deficiência de ferro é a clorose, que se manifesta pelo amarelecimento e despigmentação de partes normalmente verdes, tais como as extremidades das folhas. O ferro nos solos está presente principalmente sob a forma de hidróxido ferroso, como nas lateritas. Antes de sua utilização como nutriente, ele deve ser colocado na forma solúvel, então, os vegetais realizam essa tarefa pela redução do ferro ( $Fe^{3+} \Rightarrow Fe^{2+}$ ) aumentando a acidez do solo. O transporte do ferro é viabilizado pela formação de complexos com ácidos orgânicos ou outros compostos ácidos. A capacidade das plantas em utilizar o ferro presente no solo depende muito da espécie vegetal. Áreas com solos cultivados geralmente contêm ferro em quantidade suficiente, mas sua disponibilidade pode ser reduzida. Precipitados ricos em ferro são geralmente ricos em manganês. Também tendem a ser enriquecidos em metais pesados tais como Co, Cd e Pb e, quando dissolvidos como resultado de acidificação do solo, podem liberar estes metais e adicioná-los ao estoque de elementos tóxicos no ambiente (Koljonen et al, 1992).

Nos animais, o ferro desempenha um papel vital no metabolismo como componente da hemoglobina e de certas enzimas, a deficiência conduz à anemia. Concentra-se nos animais e nos homens em teores elevados no fígado e no baço. Apenas uma pequena quantidade do ferro consumido pelos seres humanos é realmente utilizada, e para restaurar os estoques é necessária uma ingestão por período prolongado. A deficiência em ferro é comumente superada através de alimentação completa. Os organismos de mulheres e crianças têm maior necessidade do me-

tal, e por isso são especialmente vulneráveis à deficiência em ferro na dieta (Koljonen *et al*, 1992).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 447 mg/dm³, nos ossos de 3 a 380 mg/kg, no fígado de 250 a 1.400 mg/kg e nos músculos 180 mg/kg. A quantidade média de Fe numa pessoa de 70 kg é de 4,2 g e a ingestão média diária é de 6 a 40 mg. Os compostos de Fe²+ são mais tóxicos que os de Fe³+, a dosagem de 200 mg é tóxica e a dosagem de 7 a 35 g é considerada como letal (Winter, 1998).

# $Fe_2O_3$

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o  ${\rm Fe_2O_3}$  ( $\overline{x}=15,05\%$ , equivalente a 105.265,72 ppm Fe) (Tabela 62) pode ser considerado como um constituinte abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=15,05\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$  equivalente a 105.265,72 ppm Fe) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Fe $_2\text{O}_3$  são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=15,05\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$  equivalente a 105.265,72 ppm Fe) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Fe $_2\text{O}_3$  são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média no Grupo 8 Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 15,05 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$  equivalente a 105.265,72 ppm Fe) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Fe $_2\text{O}_2$  são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento, Pastagem e Área urbana.

# Fe<sub>extraível</sub>

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

A média aritmética do ferro extraível é 22,87 mg/dm³ nos solos (horizonte B) no território paranaense (Tabela 63).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=22,87~\text{mg/dm}^3~\text{Fe}_{\text{extraível}}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 23) mostra que os valores de Fe<sub>extraível</sub> são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea:
- semelhantes à média no Primeiro Planalto,
   Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=22.87~\text{mg/dm}^3~\text{Fe}_{\text{extraivel}}$ ) com os valo-

res médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) mostra que os valores de  ${\sf Fe}_{\sf extraível}$  são:

- mais elevados que a média no Grupo 5 -Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{\mathbf{x}}=22.87~\text{mg/dm}^3~\text{Fe}_{\text{extraível}}$ ) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 25) mostra que os valores de Fe<sub>extraível</sub> são:

- mais elevados que a média nos tipos Manquezal e Restinga;
- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.



O flúor é um típico elemento litófilo e suas maiores concentrações (850 a 1.200 ppm) são encontradas em rochas ígneas intermediárias e ácidas. Durante o intemperismo, o flúor combinado com minerais silicosos permanece entre os materiais residuais. A fluorapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) e a fluorita se dissolvem lentamente, enquanto que a criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) e outros minerais similares são facilmente solubilizados. O flúor, quando móvel, é facilmente sorvido por argilominerais e fosforitas. Os principais fatores que controlam os níveis de íons  $\text{F}^-$  nos solos são: quantidade de argilominerais, pH do solo e concentrações de Ca e P (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de flúor (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (400), no sol (500), nos meteoritos carbonosos (89.000), nas rochas crustais (540.000), na água do mar (1.300) e nos seres humanos (37.000).

Segundo suas afinidades mineralógicas, os teores de flúor são mais elevados em granitos (média de 870 ppm) que em basaltos e gabros (360 - 420 ppm); mais baixos em calcários e arenitos não mineralizados (180 - 260 ppm) que em folhelhos (média de 800 ppm). Rochas ultrabásicas possuem conteúdos muito baixos em flúor (média de 100 ppm) (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991).

É obtido principalmente a partir da fluorita e da criolita (Na<sub>3</sub>AIF<sub>6</sub>) (Branco, 1982).

O flúor é liberado durante os processos de intemperismo e ocorre em solução principalmente sob a forma do íon F<sup>-</sup>. Ao contrário de outros halogênios, o flúor pode formar complexos estáveis com elementos tais como AI, Fe, B e mesmo Ca (com este, apenas em águas salinas). Os teores normais de F<sup>-</sup> em águas naturais variam entre 0,1 a 2 ppm, sendo removido da solução provavelmente pela reprecipitação com óxidos secundários de Fe, onde pode ser complexado tanto com Fe quanto com AI e sorvido em fosfatos. Em condições alcalinas, a precipitação do CaF<sub>2</sub> pode ser o principal processo de remoção do flúor da solução (Winter, 1998).

#### Fontes artificiais e uso

O flúor é principalmente extraído da fluorita, mas também de rochas fosfáticas. Os maiores usos do flúor são a manufatura do alumínio metálico (60% do total produzido), a produção do aço (30%), a indústria química (p.ex. teflon e pastas dentifrícias) e a indústria cerâmica. Na forma de cloro-fluorcarbono (CFC), o flúor foi amplamente utilizado nos propelentes de aerossóis e no gás de equipamentos de refrigeração, mas esta aplicação está gradativamente desaparecendo pela agressão à camada de

ozônio. Níveis muito elevados de F<sup>-</sup> podem resultar da poluição industrial provocada pela mineração de fluorita, fundição de alumínio ou indústria cerâmica. Em virtude de problemas ambientais, o uso do flúor deve declinar no futuro, mas as quantidades consumidas dependerão amplamente do desenvolvimento das indústrias do alumínio e do aço (Koljonen *et al.*, 1992).

O flúor e seus compostos são usados também na produção de urânio fracionado isotopicamente (a partir do UF<sub>6</sub>), produtos químicos comerciais de flúor, incluindo muitos plásticos de alta temperatura, ácido fluorídrico (HF), extensamente usado para gravura em vidros, devido ao seu alto poder de corrosão e hidrocarbonetos de F-Cl, utilizados em sistemas de ar condicionado e refrigeração (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O flúor é um elemento essencial aos mamíferos, pois promove o endurecimento da matriz mineral, à base de apatita, dos dentes e do esqueleto. O teor definido como ótimo na água potável é rigidamente estabelecido pela Organização Mundial da Saúde, em 1 ppm F<sup>-</sup>. Teores abaixo de 0,5 ppm provocam baixa resistência às cáries dentárias, enquanto que teores acima de 5 ppm causam enfermidades dentárias e esqueletais (fluorose e osteoporose). Quantidades-traço de flúor são benéficas para os ossos e dentes, entretanto excesso de flúor (teores > 2 ppm) causa a fluorose, que se manifesta na fragilidade e como malformações dos ossos e dos dentes (Licht, 2001a).

O flúor como fluoreto (F) é provavelmente um elemento essencial para os seres humanos e certamente para alguns moluscos. O gás flúor é extremamente corrosivo e tóxico. O elemento livre tem a característica de apresentar um odor causticante, detectável em concentrações menores que 20 ppb. Exposições a baixas concentrações causam irritações nos olhos e nos pulmões. Os fluoretos metálicos são considerados muito tóxicos, sendo que os orgânicos são geralmente muito menos tóxicos e freqüentemente menos nocivos (Winter, 1998).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,5 mg/dm³, nos ossos de 2.000 a 12.000 mg/kg, no fígado de 0,22 a 7 mg/kg e nos músculos 0,05 mg/kg. A quantidade média de F numa pessoa de 70 kg é de 2,6 g e a ingestão média diária é de 0,3 a 0,5 mg. A dosagem de 250 mg de fluoreto de sódio (NaF) é tóxica, e as de 5 a 25 g de NaF, ministrados por via oral em ratos, é considerada letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o flúor ( $\bar{x}=272,33$  ppm) (Tabela 64) pode ser considerado como um constituinte

carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=272,33$  ppm F) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de F são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média no Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=272,33$  ppm F) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de F são:

 mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;

- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 -Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=272,33~\text{ppm F}$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de F são:

- mais elevados que a média nos tipos Vegetação secundária, Reflorestamento e Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Manguezal e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Restinga e Pastagem.



O fósforo é um elemento não metálico que ocorre na natureza em muitos estados de oxidação: -3, +3, +4 e +5. Apesar de formar inúmeros minerais, está presente principalmente sob a forma de apatita e outros fosfatos como as monazitas e o xenotímio. Durante a diferenciação magmática, o fósforo é enriquecido em rochas máficas (gabróicas) que cristalizam no início do processo, ocorrendo também em outros tipos de rochas, como os carbonatitos. A apatita intemperiza facilmente. O fósforo dissolvido é removido das soluções para os sedimentos ricos em matéria orgânica ou é precipitado por cálcio ou por ferro (p.ex. vivianita, Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O). Muitos desses fosfatos, principalmente os formados por ETR (Elementos Terras Raras), como a monazita, são resistentes ao intemperismo, podendo participar da composição de mineralizações do tipo "areias negras" (Koljonen et al, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de fósforo (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (7.000), no sol (7.000), nos meteoritos carbonosos (1.100.000), nas rochas crustais (1.000.000), na água do mar (70) e nos seres humanos (11.000.000).

As principais fontes de obtenção são as rochas fosfáticas contendo apatita (Branco, 1982).

A abundância média de fósforo nas rochas da crosta terrestre é de 900 ppm, 1.200 ppm nos gabros e 750 ppm nos granitos. Os minérios mais importantes de fósforo contêm fosforita e são formados através de precipitações do fosfato de cálcio da água do mar e de acumulações no fundo oceânico, junto com o material sedimentar e restos de organismos (Koljonen *et al,* 1992).

# Fontes artificiais e uso

A poluição por fosfato ocorre como resultado da lixiviação de fertilizantes (p.ex. trilogia NPK) e pesticidas agrícolas (p.ex. do tipo organo-fosforados), de muitos detergentes e dos processos de fosfatização para proteção de superfícies metálicas. O fósforo é usado na produção de palitos de fósforo, fogos de artifício, bombas incendiárias, bombas de fumaça e munição traçante. Os fosfatos são usados na fabricação de vidros especiais, como os usados nas lâmpadas de vapor de sódio. A farinha de osso (fosfato de cálcio) é usada para produzir porcelana de qualidade e para obtenção de fosfato monocálcico usado na indústria cervejeira. O fósforo é importante na metalurgia do aço e do bronze. O Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> é usado como agente de limpeza e na prevenção da obstrução e de corrosão dos tubos de sistemas de aquecimento a vapor (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O fósforo é um nutriente primário e, como um constituinte do DNA e do RNA, é essencial para a vida. Na forma de fosfato de cálcio é o principal componente da parte esquelética dos animais, como ossos e dentes. O fósforo elementar é extremamente tóxico, sendo a variedade branca mais que a vermelha. O envenenamento crônico de trabalhadores que manipulam fósforo branco sem proteção causa a necrose da mandíbula. Ésteres fosfatados agridem o sistema nervoso central e fosfatos inorgânicos são relativamente pouco perigosos (Winter, 1998).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 345 mg/dm³, nos ossos de 67.000 a 71.000 mg/kg, no fígado de 3 a 8,5 mg/kg e nos músculos de 3.000 a 8.500 mg/kg. A quantidade média de fósforo numa pessoa de 70 kg é de 780 g e a ingestão média diária é de 900 a 1.900 mg. A ingestão de 100 mg de fósforo branco por via oral em seres humanos é considerada como letal (Winter, 1998).

### P

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o fósforo ( $\bar{x}=627,53$  ppm) (Tabela 65) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=627,53$  ppm P) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de P são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea,
   Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=627,53~\text{ppm P}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de P são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte e Grupo 6 - Podzólico Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -Podzólico arenoso, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=627,53$  ppm P) com os valores médios

nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de P são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Pastagem e Área urbana.

# P<sub>assimilável</sub>

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado às faixas de valores para interpretação da fertilidade dos solos, os valores do fósforo assimilável ( $\bar{x} = 1,72 \text{ mg/dm}^3$ ) (Tabela 66) podem ser considerados como baixos nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação dos valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 23) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de P<sub>assimilável</sub> são:

 baixos na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação dos valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de P<sub>assimilável</sub> são:

• baixos nos Grupo 1 - Terra roxa, Grupo 2 -

 baixos nos Grupo 1 - Terra roxa, Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 -Podzólico Norte, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação dos valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 25) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de P<sub>assimilável</sub> são:

baixos nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.



O gadolínio é um metal do grupo dos ETR ou lantanídeos. A geoquímica deste grupo é geralmente influenciada por uma relação inversa entre raio iônico e número atômico, conhecida como 'contração dos lantanídeos' (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o gadolínio pertence ao subgrupo dos metais leves dos ETR, com a peculiaridade de serem metais mais básicos e mais solúveis.

O metal é relativamente estável em ar seco. Mas, em ar úmido, torna-se manchado, com a formação de uma camada de óxido que se desprende, deixando mais metal exposto para uma nova oxidação. O Gd reage lentamente com a água e é solúvel em ácido diluído (Winter, 1998).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de gadolínio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (2), no sol (2), nos meteoritos carbonosos (230), nas rochas crustais (5.200) e na água do mar (0,0007).

A gadolinita  $[Y_2FeBe_2(SiO_4)_2O_2]$  é um mineral de minério de gadolínio, além de monazita e bastnäsita (Winter, 1998 e Thrush, 1968).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Gd, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (2 - 8); nas intermediárias, dioritos e sienitos (7 - 18); nas ácidas, granitos e gnaisses (7,4 - 10); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (4,3 - 8,7); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (6,4 - 7,4); nos folhelhos (5,0 - 6,5); nos arenitos (3 - 10) e nos calcários e dolomitos (1,3 - 2,7).

# Fontes artificiais e uso

O elemento é usado em ligas, em discos de CD, na produção de granadas artificiais de Gd-Y para aplicações em microondas e em produtos onde sejam necessárias propriedades supercondutivas. Compostos de Gd são usados na produção de fósforo para tubos de TV a cores. Soluções de compostos de Gd são usadas como contrastes intravenosos em pacientes que fazem imageamento de ressonância magnética no corpo (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Gd não apresenta papel biológico conhecido, apesar de poder estimular o metabolismo. Todos os seus compostos devem ser considerados altamente tóxicos, sendo irritantes da pele e dos olhos, e talvez carcinogênicos. A poeira do metal apresenta risco de fogo e explosão (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o gadolínio ( $\bar{x}=5,69$  ppm) (Tabela 67) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 5,69$  ppm Gd) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Gd são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- semelhantes à média no Primeiro Planalto:
- menores que a média na Planície litorânea,
   Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=5,69$  ppm Gd) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Gd são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico:
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 5,69 ppm Gd) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Gd são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Pastagem e Área urbana.

Gálio (Ga)

O gálio é um metal da família do boro ou grupo 3A da tabela periódica. Sua distribuição geoquímica acompanha a do Al. Ambos ocorrem no estado 3+ de oxidação, mas o Ga possui raio iônico maior. Esta relação é tão forte que a razão Ga/Al mostra pequena variação numa grande variedade de rochas ígneas, apesar do fracionamento magmático permitir um enriquecimento preferencial de Ga nos últimos estágios de diferenciação e o íon Ga³+ ser seletivamente excluído dos primeiros minerais formados (BGS, 1991).

Aparentemente, não há uma relação entre o Fe e o Ga em materiais geológicos, apesar da carga e do raio iônico do Fe³+ e do Ga³+ serem muito similares. Como pode ser previsto de sua posição na tabela periódica, o Ga³+ é isoeletrônico com o íon Zn²+, mas levemente menor. Conseqüentemente, o Ga exibe um fraco comportamento calcófilo relacionado com o Zn em certas condições hidrotermais, promovendo possivelmente o enriquecimento do Ga na esfalerita (BGS, 1991).

O Ga é relativamente imóvel nos ambientes superficiais, devido à baixa solubilidade de seu hidróxido dominante, o Ga(OH)<sub>3</sub> (Kabata-Pendias & Pendias, 1992; BGS, 1991). O Ga acumula-se também na matéria orgânica do solo. Além disso, altas concentrações são reportadas em biólitos, apesar da formação de complexos organometálicos de Ga ainda não terem sido confirmadas (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991).

Nos ambientes sedimentares, o Ga concentra-se com o Al em argilominerais e bauxitas durante os processos de intemperismo, apesar de alguma quantidade de Ga permanecer em feldspatos detríticos (BGS, 1991). Essa tendência geral do Ga é refletida no fato de que em perfis de solo é positivamente relacionado com a fração argila. Sua distribuição em solos também mostra uma relação com óxidos de Fe e Mn (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O gálio é essencialmente imóvel durante o metamorfismo, sendo retido em feldspatos e granadas geradas em alto grau metamórfico e associado com Al em micas de baixo grau. Razões de Ga/Al muito baixas resultam da greisenização em condições fortemente ácidas (Beus & Grigorian, 1977 citado por BGS, 1991).

## Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de gálio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (10), no sol (40), nos meteoritos carbonosos (7.800), nas rochas crustais (19.000) e na água do mar (0,03).

Feldspatos e micas são os principais minerais portadores de Ga em rochas ígneas e metamórficas, assim como ocorre com o Al. As concen-

trações de Ga são geralmente maiores em folhelhos aluminosos, grauvacas e arenitos feldspáticos, e menores em carbonatos e quartzitos puros (BGS, 1991).

Valores comuns de Ga em rochas magmáticas e sedimentares variam de 5 a 24 ppm. Porém, em rochas ultramáficas e calcárias, a concentração deste metal pode chegar a 3 ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Os minerais de Ga conhecidos mais comuns são a galita (CuGaS<sub>2</sub>) e a sohngeita [Ga(OH)<sub>2</sub>] (Branco, 1982).

### Fontes artificiais e uso

O gálio apresenta diversos usos, dentre os quais: ligas metálicas de baixos pontos de fusão, produção de transistores e semicondutores, espelhamento em porcelanas e vidros. Em alguns setores da indústria, o arseneto de Ga é usado na conversão de eletricidade em luz polarizada (Winter, 1998).

Outras aplicações: termômetros para altas temperaturas, lâmpadas a mercúrio, catalisadores e extintores de incêndio automáticos (Branco, 1982).

### Toxidez e a importância na nutrição

Aparentemente, o gálio não possui papel biológico conhecido, apesar de poder estimular o metabolismo. Os compostos de Ga não são particularmente tóxicos (Winter, 1998).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o gálio ( $\bar{x}=30,74~ppm$ ) (Tabela 68) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=30,74~ppm~Ga$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Ga são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- semelhantes à média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=30,74$  ppm Ga) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Ga são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -

- Podzólico arenoso, Grupo 6 Podzólico Norte e Grupo 11 Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 30,74$  ppm Ga) com os valores médi-

os nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Ga são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



O germânio é um semimetal da família do carbono ou grupo 4A da tabela periódica. Sua distribuição geoquímica é muito similar à do Si e, devido a isso, as baixas concentrações de Ge ocorrem em sedimentos calcários e em rochas ígneas máficas. Durante o intemperismo, o Ge é parcialmente mobilizado, quando então é rapidamente fixado (aparentemente na forma Ge(OH)<sub>4</sub>) em argilominerais, em óxidos de Fe e na matéria orgânica (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de germânio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (200), no sol (200), nos meteoritos carbonosos (21.000), nas rochas crustais (1.400) e na água do mar (0,06).

O Ge ocorre associado a minérios sulfetados de alguns metais pesados, e altas concentrações deste elemento são freqüentemente reportadas em carvões (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Não ocorre no estado livre, formando poucos minerais conhecidos, todos raros: fleischerita (sulfato básico hidratado de Pb e Ge), itoíta (sulfato básico de Pb e Ge), stottita (hidróxido de Fe e Ge – FeGe(OH)<sub>6</sub>), argirodita (sulfeto de Ag e Ge – Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>), germanita (arsenossulfeto de Cu e Ge, com Fe e Ga em quantidades menores) e renierita (sulfeto de Cu e Fe com Ge) (Branco, 1982).

### Fontes artificiais e uso

O Ge é usado como agente ligante em ligas metálicas, como catalisador, como detector de radiação gama, como semicondutor e em transistores. Há possíveis aplicações na quimioterapia (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Ge não apresenta função biológica conhecida, apesar de poder estimular o metabolismo. Compostos de germânio não aparentam ser particularmente tóxicos. A fumaça de compostos como o tetracloreto de germânio (GeCl<sub>4</sub>) irrita os olhos e os

pulmões. Certos compostos de Ge apresentam baixa toxicidade em mamíferos, apesar de demonstrarem alta atividade contra certas bactérias, ocasionando num interesse em Ge como um agente quimioterapêutico (Winter, 1998).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o germânio ( $\bar{x}=2,02$  ppm Ge) (Tabela 69) pode ser considerado como um constituinte abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x = 2,02 ppm Ge) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Ge são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 2,02 ppm Ge) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Ge são:

- mais elevados que a média no Grupo 11 -Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso e Grupo 6 - Podzólico Norte;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 2,02 ppm Ge) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Ge são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



As propriedades cristaloquímicas do Hf são semelhantes às do Zr, entretanto, sua abundância terrestre é muito menor (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Devido a esta semelhança, torna-se muito difícil separá-los. O háfnio não ocorre no estado nativo e nem forma minerais independentes, sendo mais abundante que Au e Ag. Quando finamente dividido, pode entrar em combustão espontânea em contato com o ar (Branco, 1982).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de háfnio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,7), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (170), nas rochas crustais (3.300) e na água do mar (0,008).

As principais fontes de obtenção do Hf são os minerais de Zr, como a baddeleyíta ( $ZrO_2$  - com certa quantidade de Hf) e a zirconita ou zircão ( $Zr-SiO_4$ ) (Branco, 1982).

### Fontes artificiais e uso

É usado em ligas com Fe, Ti, Nb e outros metais, em controles nucleares, em varredura de oxigênio e nitrogênio como um eficiente *getter*, além de lâmpadas incandescentes e a gás (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Hf não apresenta papel biológico conhecido e seus compostos não são conhecidos como tóxicos, apesar de necessitar de manuseio especial (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o háfnio ( $\bar{x}=14,13$  ppm) (Tabela 70) pode ser considerado como um constituinte abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=14,13$  ppm Hf) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Hf são:

- semelhantes à média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=14,13$  ppm Hf) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Hf são:

- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 9 - Litólico bom;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 14,13$  ppm Hf) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Hf são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Restinga, Reflorestamento e Pastagem.



Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o hólmio pertence ao subgrupo dos metais pesados dos ETR, com a peculiaridade de serem metais menos básicos e menos solúveis.

O hólmio é o menos abundante dos ETR, sendo, porém, mais abundante que Sb, Hg, I e Bi (Nautilus, 2004).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de hólmio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,5), nos meteoritos carbonosos (60), nas rochas crustais (1.200) e na água do mar (0.00022).

As principais fontes de obtenção de Ho são os minerais de monazita e bastnäsita (Branco, 1982).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Ho, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (1 - 1,5); nas intermediárias, dioritos e sienitos (1,5 - 3,5); nas ácidas, granitos e gnaisses (1,3 - 2); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (1,3 - 1,7); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (1 - 1,6); nos folhelhos (1 - 1,8); nos arenitos (2) e nos calcários e dolomitos (0,3).

### Fontes artificiais e uso

O hólmio ainda apresenta poucos usos, sendo importante na indústria de ligas (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O Ho não apresenta papel biológico conhecido, podendo ser um estimulante do metabolismo (Winter, 1998).

Quando inalado ou injetado na corrente sangüínea em grandes quantidades, os sais de Ho podem causar grandes danos biológicos. Apesar disso, é classificado como sendo de baixa toxidez (Nautilus, 2004).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o hólmio ( $\bar{x}=1,08$  ppm) (Tabela 71) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,08$  ppm Ho) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Ho são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,08$  ppm Ho) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Ho são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 1,08 ppm Ho) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Ho são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



A geoquímica do In ainda não é muito bem conhecida. Concentrações do elemento nas rochas magmáticas excedem em cerca de dez vezes em relação às rochas sedimentares. Seu conteúdo médio nas rochas é de 0,1 ppm. O índio exibe um comportamento calcófilo na crosta terrestre e, por essa razão, forma na maioria dos casos minerais sulfetados, apesar de ser comum a ocorrência de selenetos e teluretos. Estudos geoquímicos mais recentes a respeito do elemento têm sido realizados por ocorrer associado a depósitos de metais básicos (Cu, Pb e Zn) (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Informações adicionais sobre o elemento no meio ambiente têm sido extensivamente discutidas por Smith et al (1978a) citado por Kabata-Pendias & Pendias (1992).

Durante o intemperismo, o In oxidado a In<sup>3+</sup> acompanha Fe3+, Mn4+ e, parcialmente, Al3+, precipitando-se normalmente em condições de formação de óxidos hidratados de Fe (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Em soluções ácidas, o In pode formar diversas espécies iônicas, por exemplo, InCl2+ e In(OH)2+, os quais são precipitados numa faixa de pH de 5 a 9. O ânion In(OH)<sup>-</sup>, precipita acima do pH 9,5. O In é comumente encontrado em carvões e em óleo cru, além de ser reportada a sua combinação com substâncias orgânicas. Nos solos, o In parece estar associado à matéria orgânica e, consegüentemente, altas concentrações podem ser esperadas em horizontes superficiais dos solos. Estas concentrações também podem refletir índices de poluição (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

## Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de índio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,3), no sol (4), nos meteoritos carbonosos (45), nas rochas crustais (160) e na água do mar (0,0001). É comumente associado a minerais de Zn, formando a maioria das fontes comerciais de In. É encontrado também em depósitos de Fe, Pb e Cu.

O índio pode ser obtido a partir de minerais de Zn e Pb, principalmente a esfalerita. Também a partir da calcopirita, estanita, cassiterita, roquesita (CulnS<sub>2</sub>) e sakuraiíta [(Cu,Zn,Fe)<sub>3</sub>(In,Sn)S<sub>4</sub>] (Branco, 1982).

#### Fontes artificiais e uso

O In pode ser usado na fabricação de ligas com Ga, transistores de Ge, retificadores, soldas, termostatos, fotocélulas e fotocondutores. Auxilia também na produção de espelhos tão bons quanto os de prata, mais resistentes à corrosão atmosférica (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O In não apresenta papel biológico conhecido, podendo ser um estimulante do metabolismo. Todos os compostos de In devem ser considerados altamente tóxicos, pois danificam o coração, os rins e o fígado, além de poderem ser teratogênicos (Winter, 1998).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o índio ( $\bar{x}=0.11$  ppm) (Tabela 72) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.11$  ppm ln) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de ln são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- semelhantes à média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0,11$  ppm ln) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de ln são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 9 -Litólico bom;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0,11$  ppm ln) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de ln são:

- mais elevados que a média no tipo Agricultura cíclica;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Vegetação secundária, Reflorestamento e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Restinga e Pastagem.



As características geoquímicas do I são muito semelhantes às do Br, entretanto, sua abundância é muito menor. Todos os compostos de I são facilmente solúveis, e, por essa razão, o intemperismo das rochas resulta da liberação da major parte de seu conteúdo. Apesar de ser conhecido que o iodo é facilmente transportado por águas até as bacias oceânicas, sua sorção por carbono, matéria orgânica e frações argila influencia significativamente o ciclo deste elemento. O iodo é um elemento biófilo, tanto que sua geoquímica é fortemente ligada ao seu envolvimento em processos biológicos. Os altos conteúdos de I em sedimentos e em solos ocorrem principalmente devido ou à captura do iodo por plânctons ou à fixação do elemento pela matéria orgânica (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de iodo (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (1), nos meteoritos carbonosos (260), nas rochas crustais (490), na água do mar (60) e nos seres humanos (200).

As altas quantidades de I em alguns depósitos de nitratos, especialmente de salitre-do-chile (média de 200 ppm I), têm sido objeto de muitas discussões. Aparentemente, a hipótese de uma origem atmosférica parece ser a mais plausível (Wedepohl, 1978 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O iodo ocorre como constituinte menor em muitos minerais, não formando minerais individuais com freqüência. Os minerais conhecidos de I incluem iodetos de alguns metais, como Ag e Cu, além de poli-haletos, iodatos e periodatos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Assim como o Br, os conteúdos de I são reportados como sendo intimamente relacionados com o conteúdo de C orgânico em sedimentos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Sedimentos de ambientes redutores contêm grandes quantidades de I, comparativamente com sedimentos de ambientes oxidantes (Prince & Calvert, 1973 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes artificiais e uso

O iodo é usado como nutriente, além de ser adicionado ao sal comum para nutrição, com a função de prevenir o bócio (papeira). Iodetos e tiroxinas contendo iodo são usados internamente em medicina. Soluções de iodeto de potássio (KI) e iodo em álcool são usadas como desinfetantes de feridas ex-

ternas. O iodeto de prata (AgI) é usado na indústria fotográfica (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O iodo apresenta efeitos benéficos e maléficos à saúde humana. A glândula tireóide utiliza este elemento para produzir os hormônios tireoidais. Entretanto, exposições a altos níveis de iodo, radioativo ou não, podem danificar esta glândula. Danos à tireóide podem resultar em efeitos em outras partes do corpo, como pele, pulmões e órgãos reprodutores (ATSDR, 1999).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o iodo ( $\bar{x} = 12,83$  ppm) (Tabela 73) pode ser considerado como um constituinte normal com tendência a abundante nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=12,83$  ppm I) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de I são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea e Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 12,83 \text{ ppm I}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de I são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom, Grupo 11 -Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 -Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=12,83$  ppm I) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de I são:

- mais elevados que a média nos tipos Floresta, Manguezal e Restinga;
- semelhantes à média nos tipos Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.



Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o itérbio pertence ao subgrupo dos metais pesados dos ETR, com a peculiaridade de serem metais menos básicos e menos solúveis. É atacado e dissolvido facilmente por ácidos minerais, reagindo lentamente com a água (Winter, 1998).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de itérbio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (2), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (180), nas rochas crustais (2.800) e na água do mar (0,0008).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Yb em ppm são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (0,8 - 3,4); nas intermediárias, dioritos e sienitos (3,8 - 7); nas ácidas, granitos e gnaisses (3,5 - 4,3); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (2,9 - 4,6); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (2,6 - 3,6); nos folhelhos (2,2 - 3,9); nos arenitos (1,2 - 4,4) e nos calcários e dolomitos (0,3 - 1,6).

É obtido de areias monazíticas e de minerais como a bastnäsita e o xenotímio (Branco, 1982).

### Fontes artificiais e uso

O itérbio pode ser usado tanto para melhorar o refinamento dos grãos, força e outras propriedades mecânicas do aço inoxidável quanto para fabricação de *lasers*. Isótopos de Yb podem ser usados como fontes de radiação em máquinas portáteis de raios-X, no caso da eletricidade não estar disponível (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Yb não apresenta função biológica conhecida, apesar de poder estimular o metabolismo. Todos os compostos de itérbio devem ser considera-

dos como tóxicos, tanto que são irritantes da pele e dos olhos, podendo até ser teratogênicos. A poeira do metal apresenta risco de fogo e explosão (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o itérbio ( $\bar{x}=3,35$  ppm) (Tabela 74) pode ser considerado como um constituinte carente a normal nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=3,35$  ppm) com os valores médios nos **compartimentos geológico-geomorfológicos** (Tabela 17) mostra que os valores de Yb são:

- mais elevados que a média Terceiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea,
   Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=3,35$  ppm Yb) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Yb são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=3,35$  ppm Yb) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Yb são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



O ítrio é um elemento metálico que ocorre na natureza no estado de oxidação + 3 e por suas similaridades geoquímicas, é normalmente incluído no grupo dos ETR. Durante a diferenciação magmática, o Y se comporta como os lantanídeos pesados (Eu ao Lu), como os metais alcalino-terrosos e como o Sc. Nos estágios finais de cristalização, acompanha os metais alcalinos, tornando-se enriquecido em pegmatitos, em formações hidrotermais e em rochas metassomáticas provenientes de soluções hidrotermais (Koljonen *et al.*, 1992).

Em ambientes ácidos, o ítrio pode ser mobilizado através da dissolução de silicatos ferromagnesianos (notavelmente os clinopiroxênios), porém, dispersões subseqüentes são impedidas pela sorção em óxidos hidratados de Fe e em argilominerais. Em águas neutras e alcalinas, a formação de complexos carbonáticos insolúveis inibe sua mobilidade, tornando-se propícia à precipitação da mesma maneira que o Al (Balashov *et al*, 1964 citado por BGS, 1991).

O Y concentra-se nos produtos finais da cristalização dos magmas e tem a tendência de cristalizar em minerais independentes como a allanita, a monazita e o xenotímio. Pode integrar de maneira importante a composição química de diversos outros minerais, como fluorita, apatita, esfeno, zircão, granada e biotita. As apatitas de rochas básicas são mais ricas em ítrio que as de rochas ácidas (graníticas). O ítrio se concentra de forma notável nos processos de deposição dos sedimentos carbonatados, onde substitui o Ca2+. Nos processos de intemperismo, forma soluções iônicas com certa facilidade, concentrando-se também nos resíduos da dissolução de rochas carbonáticas e em conchas calcárias de organismos marinhos (Rankama & Sahama, 1954).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de ítrio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (7), no sol (10), nos meteoritos carbonosos (1.900), nas rochas crustais (29.000) e na água do mar (0,013).

É obtido de areias monazíticas e de minerais como bastnäsita, xenotímio, gadolinita, fergusonita [(Y,Er)(Nb,Ta)O<sub>4</sub>] e euxenita. Pode ser obtido também como subproduto no processamento de fluorita, uraninita (UO<sub>2</sub>), brannerita (óxido complexo de Ti e outros elementos como U, Ca e Fe), zirconita e scheelita (CaWO<sub>4</sub>) (Branco, 1982).

A ocorrência de ítrio na crosta terrestre é relativamente comum. Rochas ultramáficas contêm de 0,5 a 5 ppm Y, sendo que nas rochas ácidas o conteúdo varia de 28 a 50 ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Folhelhos com cerca de 40 ppm e grauvacas com cerca de 30 ppm são comparativamen-

te mais enriquecidas neste elemento do que rochas carbonáticas (4 ppm) e arenitos (15 ppm) (Balashov *et al*, 1964 citado por BGS, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

Os compostos fosforados de ítrio são usados para dar a cor vermelha nos tubos de imagem de televisões a cores. O óxido é usado para produzir granadas artificiais usadas como filtros efetivos de microondas ou transmissores e transdutores acústicos. A granada de Y e Al é uma gema usada em sistemas de *laser*. O elemento puro é usado como catalisador na indústria petroquímica e tem uso potencial na cerâmica e na indústria do vidro. É usado também para aumentar a resistência de ligas metálicas com Cr, Al e Mg (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O ítrio não apresenta função biológica conhecida. É levemente tóxico e suspeito de ser carcinogênico. Nos organismos tem o mesmo comportamento que o Ca: é enriquecido nos ossos e, por essa razão, nos sedimentos que contêm restos orgânicos provenientes de ossos (Koljonen *et al*, 1992).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,0047mg/dm³, nos ossos de 0,07 mg/kg e nos músculos de 0,02 mg/kg. A quantidade média de Y numa pessoa de 70 kg é de 0,6 mg e a ingestão média diária é de 0,016 mg. A dosagem de 88 mg/kg de cloreto de ítrio ministrada em ratos é letal. Os sais de ítrio podem causar câncer (Winter, 1998).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o ítrio ( $\bar{x}=27,64$  ppm) (Tabela 75) pode ser considerado como um constituinte carente nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x̄ = 27,64 ppm Y) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Y são:

- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea,
   Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=27,64~\text{ppm Y}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Y são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;

 menores que a média nos Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{\mathbf{x}}=27,64$  ppm Y) com os valores médios

nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Y são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.

Lantânio (La)

O lantânio é um metal do grupo dos ETR. A geoquímica deste grupo é geralmente influenciada por uma relação inversa entre raio iônico e número atômico, conhecida como 'contração dos lantanídeos' (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Durante os processos magmáticos, o fracionamento sistemático dos ETR leves (grupo do Ce) e pesados (grupo do Gd, mais o Y) ocorre de acordo com esta relação, e o íon La³+ acompanha o Ce em minerais acessórios como a monazita, a allanita e a bastnäsita. O La e o Ce têm afinidades com magmas ácidos, ocorrendo em baixas concentrações em ultrabásicos (<10 ppm) (BGS, 1991).

O comportamento do lantânio durante o metamorfismo ainda não é bem entendido, entretanto, a fusão parcial é conhecida por induzir o enriquecimento em La no leucossoma, durante a migmatização (BGS, 1991). Há boas evidências de que o La e a maioria dos ETR possam ser transportados em soluções hidrotermais alcalinas (Kosterin, 1959 citado por BGS, 1991).

Os feldspatos também podem conter La, oferecendo uma importante fonte do elemento pela sua incorporação em argilominerais secundários durante o intemperismo (Ronov *et al*, 1974 citado por BGS, 1991). O enriquecimento diagenético do La e de outros ETR tem sido amplamente reportado, mostrando sua associação com fases hidroxidadas em lateritas, bauxitas e minérios de ferro oolíticos (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991).

É um metal branco, prateado, maleável e dúctil o suficiente para ser cortado com uma faca. É um dos ETR mais reativos, oxidando-se rapidamente quando exposto ao ar. A água fria ataca o La lentamente, sendo que a quente o ataca quase que de maneira explosiva. O metal reage diretamente com C elementar, N, B, Se, Si, P, S e halogênios (Winter, 1998).

## Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de lantânio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (2), no sol (2), nos meteoritos carbonosos (290), nas rochas crustais (34.000) e na água do mar (0,0034).

O lantânio apresenta grande afinidade com F e P, manifestada numa grande quantidade de minerais de La que ocorrem em granitos e pegmatitos de sienitos nefelínicos, como a itrofluorita [(Ca,Y)F<sub>2</sub>, 3], a fluocerita [(Ce,La,Nd)F<sub>3</sub>] e principalmente a apatita. Os teores médios de lantânio nas rochas ígneas são de 9 ppm nos gabros, de 43 a 60 ppm nos granitos e de 51 a 430 ppm nos sienitos nefelínicos (Rankama e Sahama, 1954).

Nas rochas sedimentares, a fração maior do conteúdo total de La é retida em minerais acessórios resistatos, como a própria monazita (BGS, 1991).

Arenitos sensu strictu normalmente apresentam concentrações muito baixas de La (20 ppm), quando comparados com folhelhos e grauvacas (50 ppm). Em calcários, o La ocorre associado com as impurezas clásticas de granulação fina, apesar da precipitação direta em carbonatos já ter sido registrada (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de La, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (2 - 27); nas intermediárias, dioritos e sienitos (30 - 70); nas ácidas, granitos e gnaisses (45 - 60); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (30 - 150); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (30 - 90); nos folhelhos (34 - 50); nos arenitos (17 - 40) e nos calcários e dolomitos (4 - 10).

#### Fontes artificiais e uso

Os compostos de ETR contendo lantânio são extensivamente usados nas lâmpadas de carbono dos equipamentos de projeção de cinema. O <sup>203</sup>La aumenta a resistência do vidro à ação de álcalis e é usado na fabricação de vidros ópticos especiais. Pequenas quantidades de lantânio são usadas como aditivo na produção de Fe nodular, sendo que esponjas de lantânio são usadas como elementos básicos em sistemas de conservação de energia (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O lantânio não desempenha papel conhecido na fisiologia animal ou vegetal. Todos os compostos de La devem ser tratados como altamente tóxicos. Os sais de lantânio podem danificar o fígado e a poeira do metal apresenta risco de fogo e explosão (Winter, 1998).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o lantânio (x = 37,95 ppm) (Tabela 76) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=37,95~\text{ppm}$  La) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de La são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=37,95~\text{ppm}$  La) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de La são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=37,95~\text{ppm}$  La) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de La são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Restinga e Pastagem.



O lítio é um metal alcalino que ocorre na natureza no estado de oxidação +1. Devido ao seu raio iônico ser pequeno, ele difere cristaloquimicamente dos outros metais alcalinos (Na, K, Rb e Cs) e não os acompanha nos processos geológicos. Durante a diferenciação magmática, é enriquecido nos estágios pegmatíticos tardios, quando micas, alguns piroxênios e turmalinas cristalizam, tanto que a razão Li/Mg cresce durante a cristalização magmática (Koljonen et al, 1992).

É amplamente distribuído na crosta terrestre, concentrando-se principalmente nas rochas ígneas ácidas e sedimentares aluminossilicáticas. Durante o intemperismo, o Li é liberado facilmente de minerais primários em meios oxidantes e ácidos, sendo posteriormente incorporado a argilominerais e, em menor proporção, fixado pela matéria orgânica. Então, seu conteúdo nos solos é controlado mais por condições de formação de solo do que pelo conteúdo proveniente da rocha fonte (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

A distribuição do lítio em perfis de solo segue a regra geral de circulação de soluções em solos, apesar de ser muito irregular. Durante os processos iniciais de formação de solos, o Li parece ser muito móvel e, com o passar do tempo, torna-se mais estável devido à sua sorção por argilominerais (Wells & Whitton, 1972 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Entretanto, como reportou Shakuri (1976) citado por Kabata-Pendias & Pendias (1992), formas solúveis de Li em perfis de solo podem alcançar até 5% do conteúdo total de solo e, portanto, é provável que o lítio ocorra em águas subterrâneas de áreas com teores elevados deste elemento em rochas e solos.

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de lítio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (6), no sol (0,06), nos meteoritos carbonosos (1.700), nas rochas crustais (17.000), na água do mar (180) e nos seres humanos (30).

O lítio ocorre principalmente nos silicatos, assim, sua abundância média é de 20 ppm nas rochas da crosta terrestre, 10 ppm nos gabros, 25 ppm nos granitos e de 50 a 80 ppm nos xistos argilosos. Os teores mais altos de Li em rochas ígneas ocorrem em granitos tardios (30 ppm) e em pegmatitos (40 ppm), sendo que sua concentração média em rochas basálticas é de apenas 12 ppm (Krauskopf, 1967 citado por BGS, 1991). Os pegmatitos de elementos raros e salmouras são os principais recursos de lítio e o mineral de minério mais importante é o espodumênio (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), que em situações geológicas favoráveis pode ocorrer em quantidades consideradas econômicas (Koljonen *et al*, 1992).

Além do espodumênio, outros minerais podem ser usados com fontes de obtenção de lítio: lepidolita, montebrasita (LiAlPO<sub>4</sub>OH), petalita (silicato complexo de Li e Al), eucriptita (LiAlSiO<sub>4</sub>), zinnwaldita (aluminossilicato de K, Li e Fe) e ambligonita (flúor-fosfato de Li, Al e Na) (Branco, 1982).

Valores médios de Li variam de 1,3 ppm em solos orgânicos leves até 56 ppm em solos calcários. Teores mais baixos são reportados para solos arenosos leves, especialmente aqueles derivados de detritos glaciais em climas úmidos. Em zonas de climas áridos, o Li migra para o topo dos perfis de solo, precipitando-se nos horizontes superficiais com cloratos, sulfatos e boratos. Também, solos jovens intrazonais, derivados de aluviões, revelam altas concentrações de Li (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes artificiais e uso

O lítio é usado em transmissão térmica, já que apresenta o calor específico mais elevado dentre todos os elementos sólidos. É utilizado na síntese de compostos orgânicos, na indústria nuclear, na produção de ânodos de baterias (em virtude de seu elevado potencial eletroquímico), na produção de vidros especiais e de cerâmicas. O estearato de lítio é usado como lubrificante multi-propósito e de altas temperaturas. O carbonato de lítio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) é usado na indústria farmacêutica (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

Aparentemente, o lítio não desempenha um papel importante nos processos biológicos. Medicamentos à base de Li, como o carbonato de lítio, são utilizados no tratamento de surtos de pacientes portadores de distúrbios maníaco-depressivos. Apesar dos compostos de lítio serem considerados como levemente tóxicos, alguns deles são carcinogênicos e teratogênicos (Winter, 1998).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,004 mg/dm³, nos ossos de 1,3 mg/kg, no fígado de 0,025 mg/kg e nos músculos de 0,023 mg/kg. A quantidade média de Li numa pessoa de 70 kg é de 7 mg e a ingestão média diária é de 0,1 a 2 mg. A dosagem de 20 a 200 g na forma de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é tóxica e a de 525 mg/kg do mesmo composto, ministrada por via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o lítio ( $\bar{x}=25,67$  ppm) (Tabela 77) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=25,67~\text{ppm}$  Li) com os valores médios

nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Li são:

- semelhantes à média no Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=25,67$  ppm Li) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Li são:

- mais elevados que a média no Grupo 11 -Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa,
   Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 -

- Latossolo Sul, Grupo 5 Podzólico arenoso, Grupo 6 Podzólico Norte e Grupo 9 Litólico bom;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=25,67~\text{ppm Li}$ ) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Li são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o lutécio pertence ao subgrupo dos metais pesados dos ETR, com a peculiaridade de serem metais menos básicos e menos solúveis.

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de lutécio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,1), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (30), nas rochas crustais (560) e na água do mar (0,00015).

É obtido de areias monazíticas e de minerais como a bastnäsita e o xenotímio (Branco, 1982).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Lu, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (0,2 - 0,6); nas intermediárias, dioritos e sienitos (0,6 - 2); nas ácidas, granitos e gnaisses (0,5 - 1,2); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (0,7); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (0,7); nos folhelhos (0,2 - 0,8); nos arenitos (0,8 - 1,2) e nos calcários e dolomitos (0,2).

#### Fontes artificiais e uso

É um metal raro e talvez o de maior valor econômico dentre os metais ETR. É encontrado em pequenas quantidades, geralmente associado a outros elementos do grupo dos lantanídeos, sendo muito difícil separá-lo destes. Nuclídeos estáveis de Lu podem ser usados como catalisadores em reações de craqueamento, alquilação, hidrogenação e polimerização. O metal é usado na produção de ligas (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Lu não apresenta função biológica conhecida, apesar de poder estimular o metabolismo. Todos os compostos de lutécio devem ser considerados como tóxicos. A poeira do metal apresenta risco de fogo explosão (Winter, 1998).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado á média global estabelecida para os solos, o lutécio ( $\bar{x}=0.54$  ppm) (Tabela 78) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.54 \text{ ppm Lu}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Lu são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- semelhantes à média no Segundo Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea,
   Primeiro Planalto, e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.54~\text{ppm}$  Lu) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Lu são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.54$  ppm Lu) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Lu são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal e Restinga.



O magnésio, como os outros metais alcalinoterrosos, ocorre na natureza no estado de oxidação +2. É o oitavo elemento mais comum na crosta terrestre, depois do Na. É fortemente enriquecido na crosta inferior e no manto, sendo um elemento comum em rochas máficas e ultramáficas. É comum a substituição do Mg por Fe, Ni, Co, Sc, Zn e Li, o que significa que ele influencia fortemente o comportamento geoquímico desses elementos. Durante a diferenciação magmática, é removido das fusões silicáticas nos estágios iniciais, quando olivinas, óxidos, piroxênios, anfibólios e micas se cristalizam. Minerais de magnésio intemperizam-se facilmente e, com a dissolução, o magnésio começa a ser removido principalmente dos minerais argilosos e carbonatados. Os sais de magnésio (cloretos e sulfatos) são cristalizados em evaporitos, no estágio final, após a cristalização do sal comum (NaCl) (Koljonen et al, 1992).

Em geral, a distribuição do Mg não é afetada por metamorfismo de médio a alto grau, mas o elemento pode se tornar móvel durante alterações na fácies xisto verde e no metamorfismo de contato de rochas calcárias, formando minerais como dolomita, calcita magnesiana, magnesita (MgCO<sub>3</sub>), periclásio (MgO) e talco (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de magnésio (em ppm) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (600), no sol (700), nos meteoritos carbonosos (120.000), nas rochas crustais (29.000), na água do mar (1.326) e nos seres humanos (270).

O magnésio pode ser obtido a partir da água do mar e de minerais como: magnesita, carnalita e bischofita (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) (Branco, 1982).

A abundância média do magnésio é de 1,3% na crosta terrestre, de 20,8% nas rochas ultramáficas (peridotitos) e de 4,6% nas máficas (gabros), sendo de somente 0,5% nos granitos. Nas rochas, é o constituinte maior de muitos minerais, podendo estar presente em silicatos, óxidos e carbonatos (Koljonen *et al*, 1992).

### Fontes artificiais e uso

O magnésio é um elemento comum, sendo largamente disponível para uso industrial. Desta maneira, minerais ricos em magnésio, como argilominerais, micas e carbonatos, dolomitas e magnesitas, são usados como minerais industriais, enquanto que o metal é produzido eletroliticamente a partir do sal de magnésio (Koljonen *et al.*, 1992).

O elemento é usado em lâmpadas fotográficas (*flashes*), pirotecnia e bombas incendiárias. Por

ser três vezes mais leve que o AI, é essencial em ligas usadas na indústria aeronáutica e bélica (fabricação de mísseis). É um agente redutor usado na produção de U e outros metais provenientes de seus sais. Sais de Mg, como hidróxidos, cloretos, sulfatos e citratos, são amplamente usados na medicina e na indústria farmacêutica. A magnesita calcinada é usada na produção de elementos refratários para o revestimento de fornalhas (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O magnésio é um elemento importante tanto para a vida animal quanto para a vegetal, já que as clorofilas são porfirinas baseadas em magnésio. É também um elemento necessário para a ativação de algumas enzimas. Os compostos de magnésio não são normalmente tóxicos. Os asbestos, minerais magnesianos, são carcinogênicos não pela sua composição química, mas por sua forma fibrosa (Koljonen *et al*, 1992).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 37,8 mg/dm³, nos ossos de 700 a 1.800 mg/kg, no fígado de 590 mg/kg e nos músculos de 900 mg/kg. A quantidade média de magnésio numa pessoa de 70 kg é de 19 g e a ingestão média diária é de 250 a 380 mg. A dosagem de 8.100 mg/kg de cloreto de magnésio, ministrada por via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

### MgO

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o MgO ( $\bar{x}=0.39\%$ , equivalente a 2.352,36 ppm Mg) (Tabela 79) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.39\%$  MgO) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de MgO são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.39\%$  MgO) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de MgO são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico

Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;

 menores que a média nos Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.39\%$  MgO) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de MgO são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Restinga e Pastagem.

### ${\rm Mg}_{\rm assimilável}$

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado às faixas para interpretação de fertilidade dos solos, o magnésio assimilável ( $\bar{x}=0.74~\text{cmol}_{\text{c}}/\text{dm}^3$ ) (Tabela 80) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação dos valores médios nos *com*partimentos geológico-geomorfológicos (Tabela 23) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de Mg<sub>assimilável</sub> são:

- altos no Terceiro Planalto;
- médios no Segundo Planalto;
- baixos na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação dos valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de Mg<sub>assimilável</sub> são:

- altos nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- médios nos Grupo 8 Litólico e Grupo 9 Litólico bom:
- baixos nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 -Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação dos valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 25) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de Mg<sub>assimilável</sub> são:

- altos nos tipos Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- médios nos tipos Floresta e Área urbana;
- baixos nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento e Pastagem.

Manganês



O manganês é um elemento metálico que ocorre na natureza nos estados de oxidação +2, +3, +4, +5, +6, e +7 (Koljonen *et al,* 1992). É um dos elementos-traço mais abundantes na litosfera, normalmente com teores variando de 350 a 2.000 ppm. Suas altas concentrações são geralmente associadas às rochas máficas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Durante os processos magmáticos, o Mn ocorre no estado iônico bivalente, substituindo facilmente o Fe<sup>2+</sup> e o Mg<sup>2+</sup> (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). O manganês é particionado entre os silicatos ferromagnesianos e óxidos de Fe-Ti, tornando-se enriquecido em rochas básicas (cerca de 1.300 ppm) e ultrabásicas (1.000 ppm) relativamente às ácidas (cerca de 350 ppm). Existe uma correlação forte entre o Mn<sup>2+</sup> e o Fe<sup>2+</sup> na maioria das rochas ígneas, com razões Fe/Mn geralmente situando-se na faixa 0,015 - 0,02 (BGS, 1991).

O manganês é imóvel durante metamorfismos regionais e de contato, conforme Wedepohl (1978), Nicollet & Adriambololona (1980) citados por BGS (1991), mas pode ser completamente redistribuído no retrometamorfismo da fácies granulito para anfibolito, segundo Tobschall (1971), Beach & Tarney (1978) citados por BGS (1991). A remobilização do Mn pode também ocorrer como resultado de atividade hidrotermal ou metassomatismo regional (Senior & Leake, 1978 citado por BGS, 1991).

Durante o intemperismo, os compostos de manganês são oxidados em condições atmosféricas e os óxidos de Mn liberados são então reprecipitados e rapidamente concentrados na forma de minerais manganesíferos secundários. O comportamento do Mn em depósitos superficiais é muito complexo, sendo governado por inúmeros fatores, dos quais as condições de Eh-pH são as mais importantes. Este comportamento complexo, tanto químico quanto mineralógico, resulta na formação de um grande número de óxidos e hidróxidos que fornecem uma série contínua de composição de arranjos de átomos estáveis e metaestáveis (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

As características físicas dos óxidos e hidróxidos de Mn, como pequenos cristais e conseqüentemente grandes áreas superficiais, têm importantes implicações geoquímicas. Aparentemente, esse fato é o responsável pelo alto grau de associação de concreções manganesíferas com alguns metais pesados, em particular com Co, Ni, Cu, Zn, e Mo. Além disso, a oxidação de As, Cr, V, Se e Hg por óxidos de Mn é provavelmente controlada pelo comportamento do fator Eh destes elementos nos solos (Barlett, 1986 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de manganês (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (8.000), no sol (10.000), nos meteoritos carbonosos (2.800.000), nas rochas crustais (1.100.000), na água do mar (2) e nos seres humanos (200).

Os teores de Mn nas rochas sedimentares são controlados tanto pela geoquímica da rocha fonte quanto pelas condições de oxidação-redução do ambiente deposicional (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991). O Mn pode ocorrer como minerais detríticos tais como magnetita e ilmenita, porém a maior quantidade é contida em óxidos secundários de Mn<sup>4+</sup>, que formam concreções isoladas ou coberturas de superfície em minerais primários ou fragmentos líticos. Os folhelhos e grauvacas são geralmente enriquecidos em Mn (cerca de 700 ppm), em relação aos orto-arenitos de granulação grossa (cerca de 170 ppm). Alguns sedimentos de granulação fina podem se enriquecer posteriormente pela presença de nódulos ou concreções pisolíticas de Fe-Mn (Jenkins, 1977 citado por BGS, 1991). Rochas carbonáticas (particularmente os dolomitos) podem conter também elevadas concentrações de Mn (média de 550 ppm) (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991).

O Mn é raramente encontrado no estado nativo, ocorrendo em mais de 125 espécies minerais, sendo extraído de aproximadamente seis destas, como por exemplo: pirolusita (MnO<sub>2</sub>), psilomelano, manganita [MnO(OH)], haussmannita (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), braunita (silicato de Mn) e rodocrosita (MnCO<sub>2</sub>) (Branco, 1982).

O manganês pode ocorrer em canais de drenagem sob grande variedade de fases, incluindo silicatos ferromagnesianos detríticos, óxidos de Fe-Mn e coberturas em argilominerais. A dissolução dessas fases é relativamente lenta em ambientes oxidantes e alcalinos, porém rápida sob condições ácidas e redutoras, sendo o comportamento e a dispersão subsequentes do Mn governados principalmente pelo Eh do ambiente. As espécies tetravalentes do Mn atuam como captoras de elétrons durante os estágios iniciais de decomposição anaeróbica da matéria orgânica. Como resultado, o íon insolúvel Mn<sup>4+</sup> é rapidamente substituído por Mn<sup>2+</sup> (altamente solúvel) quando o Eh cai a menos de 0,8 volt, sob condições de pH ácido (cerca de 5,5), como por exemplo em áreas turfosas mal drenadas ou em sedimentos de drenagem muito profundos (onde o Mn tende a se acumular nos espaços intersticiais). A subsequente precipitação do Mn4+ ocorre rapidamente onde essas águas fluem em canais onde prevaleçam condições oxidantes, com a birnessita e a todorokita [(Mn,Ba,Ca,Mg)Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O] constituindo as principais fases autigênicas. Os processos de precipitação ocorrem sob potencial Eh similar (ou mesmo levemente mais alto) que aquele do Fe<sup>3+</sup>, sendo acompanhado pela captura de elementos-traço, tais como Ba, Co, Cu e Zn da solução, por meio de adsorção e reprecipitação (Koljonen *et al.* 1992).

#### Fontes artificiais e uso

É um constituinte importante de quase todos os aços (p.ex. aço Fe-Mn), utilizado em ligas de Al, em pequenas quantidades em células elétricas secas e como agente descolorante na fabricação do vidro. Os custos e a tecnologia agem contra a substituição do manganês nas aplicações principais. O uso futuro do manganês vai depender em muito da indústria do aço. O manganês não é facilmente substituível por outros materiais e as novas técnicas de fabricação de aço geralmente estão voltadas à redução de sua utilização (Koljonen et al, 1992).

No aço, o Mn melhora as qualidades de rolamento e forja, além de aumentar sua dureza e sua resistência. Juntamente com Al e Sb, especialmente com pequenas quantidades de Cu, o manganês forma ligas altamente ferromagnéticas após tratamento especial. O dióxido de Mn é usado na precipitação de oxigênio e cloro. Com o manganês, podese colorir vidros com a cor do quartzo ametista, por ser responsável pela cor intensa da ametista natural. O Mn também é importante na utilização da vitamina B<sub>1</sub>. O permanganato de Mn é um poderoso agente oxidante, usado em análises quantitativas e na medicina (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O manganês é um micro-nutriente essencial para todos os organismos e raramente ocorre em concentrações perigosas. É essencial na produção da clorofila, tem papel como ativador enzimático e pode substituir o magnésio. A deficiência de manganês em plantas pode conduzir a distúrbios de crescimento e desordens, tais como descoloração das folhas e das agulhas das coníferas. As concentrações de manganês nas plantas dependem mais da espécie vegetal que da disponibilidade do elemento no solo (Koljonen *et al*, 1992).

As deficiências em manganês são comumente associadas com solos alcalinos, onde ele ocorre sob a forma de complexos fracamente solúveis. Em solos ácidos, o manganês está disponível para o consumo, podendo atingir até concentrações perigosas. Os animais necessitam dele para o desenvolvimento ósseo normal, para a reprodução e para o funcionamento do sistema nervoso central. Dentre os sintomas de deficiência em manganês, estão as anormalidades esqueletais, o crescimento mal proporcionado e as dificuldades reprodutivas (Koljonen *et al*, 1992).

Os compostos de manganês são essenciais à vida, já que são fundamentais à atuação de diversas enzimas. Deficiências no solo conduzem à in-

fertilidade em mamíferos e à deformação óssea na fase de crescimento de aves. Assim, os compostos de Mn devem ser manuseados com cuidado, sendo possivelmente carcinogênicos e teratogênicos (Winter, 1998).

Alguns indivíduos expostos a altíssimas quantidades de Mn por longos períodos de tempo desenvolveram distúrbios mentais e emocionais, além de movimentos lentos do corpo; esta combinação de sintomas é causada por uma doença chamada 'manganismo'. A exposição a altos teores de Mn através do ar pode afetar as habilidades motoras, enquanto altos teores de Mn metálico podem resultar em problemas respiratórios e disfunções sexuais (ATSDR, 1999).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,0016 a 0,075 mg/dm³, nos ossos de 0,2 a 100 mg/kg, no fígado de 3,6 a 9,6 mg/kg e nos músculos de 0,2 a 2,3 mg/kg. A quantidade média de Mn numa pessoa de 70 kg é de 12 mg e a ingestão média diária é de 0,4 a 10 mg. A ingestão de 1.715 mg/kg de cloreto de manganês, por via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

### Mn

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o manganês ( $\bar{x}=736,84$  ppm) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 736,84 \text{ ppm Mn}$ ) (Tabela 81) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Mn são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=736,84$  ppm Mn) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Mn são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 7 Cambissolo e Grupo 8 - Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 736,84$  ppm Mn) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Mn são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Pastagem, Agricultura cíclica, Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal,
   Restinga e Reflorestamento.

# Mn<sub>extraível</sub>

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

A média aritmética do manganês extraível nos solos (horizonte B) no território paranaense é de 2,61 mg/dm³ (Tabela 82).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=2,61~\text{mg/dm}^3~\text{Mn}_{\text{extraível}}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 23) mostra que os valores de Mn<sub>extraível</sub> são:

 semelhantes à média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=2,61~\text{mg/dm}^3\text{Mn}_{\text{extraivel}}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) mostra que os valores de Mn\_{extraível} são:

 semelhantes à média nos Grupo 1 - Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 7 -Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 -Litólico bom, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=2,61~\text{mg/dm}^3\text{Mn}_{\text{extraive}}$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 25) mostra que os valores de Mn\_{\text{extraíve}} são:

 semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.



O mercúrio, por vezes denominado 'azougue' ou 'quicksilver', é um metal líquido em temperatura ambiente, altamente volátil, e, quando no estado nativo, é cinza prateado, denso, um mau condutor de calor e um razoável condutor de eletricidade (Winter, 1998).

É um elemento calcófilo que necessita de um ambiente ideal para sua deposição, visto que é moderadamente móvel em ambientes oxidantes e imóvel em redutores. Os sedimentos compostos de materiais hidrolisados constituem o meio adequado para a concentração de mercúrio, sendo que, em ambientes redutores como fundos de lagos ou pântanos, o mercúrio, na forma nativa ou gasosa, é adsorvido pela matéria orgânica formando compostos organometálicos. Posto isso, ocorrem elevadas taxas de metilação do mercúrio em sedimentos mais ácidos e que contenham altas quantidades de material orgânico (Rankama & Sahama, 1954).

Quando gasoso, tem a tendência de ser adsorvido por partículas minerais com grande superfície específica, particularmente argilominerais e óxidos de Fe e Mn (Rose et al, 1979). Além disso, os solos de ambientes tropicais representam reservatórios de mercúrio, onde sua permanência é mais longa do que em outros sistemas ou compartimentos (Lechler, 1997 citado por Wasserman et al, 2001). Devido a esta alta volatilidade relativa, o Hg sempre está presente em alguma quantidade na atmosfera, visto que ele mostra uma tendência efetivamente atmófila (Rankama & Sahama, 1954). Assim, independente da forma química que assuma, o mercúrio tende a se acumular em ambientes restritos, ácidos, redutores e com muita matéria orgânica, como pântanos e fundos de mares ou lago-

O mercúrio apresenta diadoquia com alguns elementos (Saukov, 1946 citado por Rankama & Sahama, 1954): na forma de íon  $Hg^{2+}$  pode substituir o íon  $Ca^{2+}$ , sendo esta substituição um pouco limitada; na forma de  $Hg_2^{2+}$ , há troca com o íon  $Ba^{2+}$ , o que explica a presença deste em algumas baritas (até 0,5 % Hg). O mercúrio pode migrar no estado nativo ou em forma de cloreto mercúrico (bivalente) solúvel, o  $HgCl_2$  (com cátion  $Hg^{2+}$ ), sendo que o cloreto mercuroso ( $Hg_2Cl_2$ ), monovalente, é insolúvel e contém o cátion  $Hg_2^{2+}$  (Winter, 1998).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de mercúrio (em ppb) em diversos sistemas, é a seguinte: no universo (1), no sol (20), nos meteoritos carbonosos (250), nas rochas crustais (67) e na água do mar (0,05).

O Hg apresenta teor médio de 0,077 a 0,5 ppm nas rochas ígneas; de 0,1 ppm nas rochas areníticas; de 0,3 ppm nas argilas margosas e de 0,03

ppm nas rochas calcárias. Na água do mar, o mercúrio dissolvido apresenta concentração de 0,0003 mg/L (300 çg/L), e, em águas de mananciais, de 100 a 500 çg/L. Um balanço geoquímico feito na água do mar mostra que a quantidade total de mercúrio provinda de rios possui teor médio de 0,3 mg/L. Além disso, em cápsulas de sementes da planta *Holosteum umbellatum L.*, desenvolvida em solos ricos em Hg da Europa, têm sido encontradas pequenas gotas de mercúrio metálico. Metais pesados como Cu, Ag, Pb e Hg podem se combinar com iodo formando iodetos muito pouco solúveis (Rankama & Sahama, 1954). Autores como Rose *et al* (1979) mostram que o Hg apresenta abundância na atmosfera de 0,2 a 0,8x10-6 ppm.

Tem como principal fonte de obtenção o mineral cinábrio (HgS), além de calomelano (HgCl) e metacinábrio (HgS polimorfo do cinábrio) (Branco, 1982).

Estudos afirmam que o mercúrio falta quase que por completo nas primeiras paragêneses magmáticas, e sua abundância nas rochas pertencentes ao estágio principal de cristalização é muito pequena. Entretanto, o conteúdo de Hg nestas rochas é bem uniforme. A concentração de mercúrio nas associações minerais pertencentes à região inferior de temperaturas do estágio hidrotermal de cristalização é bastante pronunciada. Esta concentracão se verifica nas regiões vulcânicas jovens, ainda mais em zonas relacionadas com movimentos tectônicos, em que as fontes termais podem conter, por vezes, Hg na forma de sulfetos duplos, muito solúveis. Os sulfetos hidrotermais de baixas temperaturas geralmente contêm pequenas quantidades de mercúrio (Rankama & Sahama, 1954).

A associação geoquímica mais conhecida é a do mercúrio com Au, bem como com Ag e Pd, sob a forma de amálgamas naturais. Essa propriedade é utilizada como método de recuperação do ouro a partir de minérios, tanto em operações industriais controladas, quanto em garimpos clandestinos (Rankama & Sahama, 1954).

### Fontes artificiais e uso

O mercúrio tem como fonte artificial as atividades industriais relacionadas à reciclagem de acumuladores de energia, aparelhos elétricos, tintas anti-mofo, pesticidas mercuriais (hoje proibidos), garimpos de Au e alguns produtos médicos e odontológicos. Gabinetes odontológicos manipulam mercúrio metálico em razoáveis quantidades, na obtenção de amálgama de Ag e/ou Au durante os procedimentos de restauração dentária. O mercúrio é usado em laboratórios na fabricação de termômetros, barômetros, bombas de difusão e muitos outros instrumentos. É usado também como um eletrodo em alguns tipos de eletrólises e na fabricação de baterias (células de Hg). O mercúrio gasoso é usado como vapor em algumas lâmpadas e sinais

de advertência, além de ser importante para alguns tipos de indústrias, como a de produção de soda cáustica (NaOH) e a de gás cloro (Cl<sub>2</sub>) (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O mercúrio não desempenha papel biológico conhecido até o momento, mas é amplamente distribuído na biosfera e em cadeias alimentares, inclusive na do homem.

Em ambientes redutores como fundos de lagos ou pântanos, o mercúrio, na forma nativa ou gasosa, é adsorvido pela matéria orgânica formando compostos organometálicos extremamente tóxicos. Destes, os mais comuns são: o íon metilmercúrio (CH<sub>2</sub>-Hg<sup>+</sup> ou Me-Hg<sup>+</sup>) e o gás dimetil-mercúrio ((CH<sub>3</sub>), Hg) (Rose et al, 1979). Segundo CE-TESB (1984 citado por Eysink et al, 1988), a metilação acontece por duas vias: a anaeróbica e a aeróbica. Na primeira é formado o gás dimetil-mercúrio, insolúvel em água. Na segunda, o mercúrio inorgânico é metilado por compostos de metilcobalamina, produzido por bactérias metanogênicas em ambiente moderadamente redutor. Após esta transformação realizada pelas bactérias do gênero Pseudomonas, o Hg pode então entrar na cadeia trófica, começando pelos pequenos organismos, passando pelos peixes e terminando no ser humano, intoxicando todos estes indivíduos.

Esta intoxicação possui a peculiaridade de apresentar uma concentração sucessiva e progressiva deste metal à medida que avança na cadeia alimentar, comumente chamada de biomagnificação. A importância desta bioacumulação para os humanos é que ela é a fonte mais significativa da exposição não ocupacional ao mercúrio (Rose et al, 1979).

O mercúrio é um veneno muito poderoso, sendo facilmente absorvido pelos tratos respiratório, gastrointestinal e epidérmico. Age como um veneno cumulativo, já que existem poucos caminhos disponíveis no organismo para sua eliminação. Como é um elemento volátil, níveis elevados de Hg são facilmente encontrados no ar e o seu vapor não deve superar concentrações de 0,1 mg/m³ na atmosfera. O ar saturado com vapor de mercúrio a 20°C contém concentrações que excedem em muitas vezes os limites de toxidez. O perigo aumenta em temperaturas mais elevadas. Os compostos orgânicos de mercúrio são especialmente tóxicos (principalmente o metil-mercúrio), já que são teratogênicos e afetam o sistema nervoso central (ATSDR, 1999).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,0078 mg/dm³, nos ossos de 0,45 mg/kg, no fígado de 0,018 a 3,7 mg/kg e nos músculos de 0,02 a 0,7 mg/kg. A quantidade média de Hg numa pessoa de 70 kg é de 6 mg e a ingestão média diária é de 0,004 a 0,02 mg. A exposição de seres humanos ao vapor do metal numa dosagem de 44 mg/m³ por oito horas é muito tóxica e a sua inalação por coelhos, durante 30 horas, numa concentração de 29 mg/m³, é considerada como letal (Winter, 1998).

### Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o mercúrio ( $\bar{x}=60,90$  ppb) (Tabela 83) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 60,90 \text{ ppb Hg}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Hg são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea e Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Terceiro Planalto;
- menores que a média no Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x̄ = 60,90 ppb Hg) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Hg são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=60,90$  ppb Hg) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Hg são:

- mais elevados que a média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga e Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Vegetação secundária, Reflorestamento e Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Pastagem.



O molibdênio é um elemento metálico que ocorre na natureza nos estados de oxidação +2, +3, +4, +5 e +6. É um metal prateado e muito duro. É comumente confundido com grafite nativo ou com minerais de chumbo. Nos processos geológicos, o Mo se comporta como o W, com o qual é geoquimicamente assemelhado, tanto que minerais de tungstênio normalmente contêm certa quantidade de molibdênio. O Mo se comporta como um elemento incompatível durante o fracionamento magmático, incorporando-se em silicatos maiores formadores de rocha (BGS, 1991), e enriquecendo-se nos estágios tardios, em granitos, pegmatitos e solucões hidrotermais (Koljonen *et al*, 1992).

O Mo se comporta tanto como um elemento calcófilo quanto como um litófilo, e sua geoquímica em ambientes superficiais se relaciona fregüentemente com espécies aniônicas. Durante o intemperismo, os sulfetos de Mo são lentamente oxidados, produzindo o ânion molibdato (MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), que domina em taxas de pH neutros e moderadamente alcalinos, e o ânion HMoO<sub>4</sub>-, que ocorre em baixos valores de pH (ambientes ácidos). Entretanto, ânions muito móveis são facilmente reprecipitados pela matéria orgânica, por carbonato de cálcio (CaCO<sub>a</sub>) e por muitos outros cátions, como Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>. Ocorre também uma adsorção diferencial do Mo por óxidos hidratados de Fe, Al e Mn, o que contribui para a retenção de Mo em depósitos superficiais (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O Mo pode substituir os ânions Ti<sup>4+</sup> e Fe<sup>3+</sup> em fases de minerais acessórios, como esfeno e titanomagnetita, sendo mais facilmente particionado em minerais de W. Como é fortemente calcófilo, o metal freqüentemente aparece como molibdenita (MoS<sub>2</sub>) em pegmatitos e em depósitos de Cu-Mo. É incorporado também em minerais sulfetados, como pirita, galena e esfalerita, particularmente durante o metamorfismo (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). O molibdênio forma complexos solúveis em condições de alto Eh e pH, porém reprecipitados com óxidos de Fe e Al em ambientes ácidos. Pode ainda ser imobilizado por sulfetos de ferro em condições anóxicas e complexado por matéria orgânica (BGS, 1991).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de molibdênio (em ppb) em diversos sistemas, é a seguinte: no universo (5), no sol (9), nos meteoritos carbonosos (1.200), nas rochas crustais (1.100), na água do mar (10) e nos seres humanos (100).

A abundância média de Mo em rochas ígneas ácidas é de 1,5 ppm, dos quais 80% podem estar associados a elementos-traço em felsdspatos e biotitas (Vinogradov, 1962 citado por BGS, 1991). Um valor médio de 1 ppm Mo é reportado em rochas bási-

cas (Krauskopf, 1967 citado por BGS, 1991). Em sedimentos, o Mo tende a seguir o Cu, além de poder ser complexado pela matéria orgânica. Entretanto, folhelhos negros são enriquecidos relativamente (de até 70 ppm Mo) às rochas quartzo-feldspáticas e carbonáticas, com valores de Mo entre 0,5 e 2 ppm, respectivamente (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991).

Nas rochas, mesmo quando em concentrações muito baixas, o Mo ocorre como molibdenita e também em proporções menores em outros sulfetos. O molibdênio pode ser encontrado em minerais contendo Fe e Ti em concentrações de algumas dezenas de ppm, mas somente traços são encontrados nos silicatos (< 1 ppm). A abundância média de molidbênio na crosta, assim como nos granitos não mineralizados e nos gabros, é de 1,2 ppm (Koljonen et al, 1992). Geralmente, solos derivados de rochas graníticas e de alguns folhelhos ricos em matéria orgânica apresentam quantidades elevadas de Mo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

A molibdenita é altamente resistente ao intemperismo e em meio ácido é pouco solúvel. Na forma dissolvida, é rapidamente removida das soluções e sorvida dentro de frações argilas, e, principalmente, dentro dos sedimentos com matéria orgânica. Nos processos intempéricos, o Mo<sup>6+</sup> também pode formar molibdatos, como a powellita (Ca-MoO<sub>4</sub>) e a wulffenita (PbMoO<sub>4</sub>), sendo os minérios de molibdênio normalmente associados com rochas graníticas (Koljonen *et al,* 1992). Sob o ponto de vista econômico, os mais importantes minérios de molibdênio são associados a rochas graníticas em depósitos de cobre pórfiro e metais preciosos (Koljonen *et al,* 1992).

O Mo é principalmente obtido a partir da molibdenita, além de wulffenita, powellita, jordisita (MoS<sub>2</sub> amorfo), ilsemanita (óxido hidratado de Mo) e ferrimolibdita (molibdato hidratado de Fe) (Branco, 1982).

### Fontes artificiais e uso

O molibdênio é um importante agente nas ligas metálicas, contribuindo para a resistência e o endurecimento de aços temperados. A maioria dos aços ultra-resistentes contêm molibdênio em quantidades variáveis entre 0,25 e 8%. É utilizado em eletrodos de fornos de indução elétrica, na indústria nuclear, em peças de mísseis e aeronaves, além de ser um catalisador importante na indústria petroquímica e um material usado em filamentos para a indústria elétrica. O sulfeto de molibdênio é um ótimo lubrificante, especialmente em temperaturas elevadas, quando ocorre a decomposição dos óleos normais (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O molibdênio é um micro-nutriente essencial, moderadamente tóxico, que participa da fixação das enzimas e de reações redutoras (Koljonen *et al,* 1992).

Em seres humanos, os teores médios de molibdênio no sangue são de aproximadamente 0,001 mg/dm³, no fígado de 1,3 a 5,8 mg/kg e nos músculos de 0,018 mg/kg. A quantidade média de Mo numa pessoa de 70 kg é de 5 mg e a ingestão média diária é de 0,05 a 0,35 mg. A dosagem de 318 mg/kg de MoO₂, via subcutânea em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o molibdênio ( $\bar{x}=1,68$  ppm) (Tabela 84) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=1,68$  ppm Mo) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Mo são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto;

• menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=1,68$  ppm Mo) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Mo são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,68$  ppm Mo) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Mo são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o neodímio pertence ao subgrupo dos metais leves dos ETR, com a peculiaridade de serem metais mais básicos e mais solúveis.

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de neodímio (em ppb) em diversos sistemas, é a seguinte: no universo (10), no sol (3), nos meteoritos carbonosos (510), nas rochas crustais (33.000) e na água do mar (0,0028).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Nd, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (5 - 30); nas intermediárias, dioritos e sienitos (30 - 65); nas ácidas, granitos e gnaisses (33 - 47); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (18 - 80); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (24 - 35); nos folhelhos (18 - 41); nos arenitos (16 - 38) e nos calcários e dolomitos (4,7 - 9).

É obtido de areias monazíticas e de minerais como a bastnäsita e o xenotímio (Branco, 1982).

### Fontes artificiais e uso

O Nd é usado para produção de vidros coloridos, desde o violeta até o cinza: a luz transmitida através destes vidros apresenta bandas incomuns de absorção, tanto que o vidro é usado em trabalhos astronômicos para produzir bandas nas quais as linhas espectrais possam ser calibradas. O vidro contendo Nd é um material para *laser*, em substituição ao rubi, com a função de produzir luz coerente. O neodímio é usado em ligas e em magnetos permanentes muito poderosos (*p.ex.* Nd2F e 14B) e mais baratos que os de Sm-Co. Os sais são usados como corantes de superfícies (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Nd não apresenta função biológica conhecida e todos os seus compostos devem ser consi-

derados como tóxicos, tanto que são irritantes da pele e dos olhos. A poeira do metal apresenta risco de fogo e explosão. (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o neodímio ( $\bar{x}=33,86$  ppm) (Tabela 85) pode ser considerado como um constituinte carente a normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x = 33,86 ppm Nd) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Nd são:

- semelhantes à média no Primeiro Planalto, Segundo Planalto, Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea, Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=33,86$  ppm Nd) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Nd são:

- mais elevados que a média no Grupo 5 -Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=33,86$  ppm Nd) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Nd são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



O nióbio é um metal branco, prateado, brilhante, mole e dúctil. Oxida-se quando exposto por longo tempo ao ar, cobrindo-se com uma película azulada. Tem características puramente litófilas (Winter, 1998).

O estado de valência + 5 é o mais estável na crosta terrestre para este elemento. A maioria dos compostos de Nb é solúvel em meios ácidos e alcalinos. Entretanto, a presença de agentes de complexação orgânica mobiliza o elemento. O comportamento do Nb durante o intemperismo é altamente dependente dos minerais encaixantes, e, por essa razão, o Nb pode ser liberado (p.ex. da biotita ou de um anfibolito) ou permanecer em minerais resistatos (p.ex. esfeno, zircônio). Têm sido encontrados registros da acumulação de Nb em sedimentos residuais. É um elemento relativamente móvel em condições úmidas e, conseqüentemente, pode estar disponível para acumulações nas plantas. O Nb apresenta fortes relações geoquímicas com o Ta e associações com Fe, Ti e Zr têm sido identificadas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Concentrações de Nb em nódulos de Mn também têm sido reportadas (Wedepohl, 1974 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de nióbio (em ppb) em diversos sistemas, é a seguinte: no universo (2), no sol (4), nos meteoritos carbonosos (190), nas rochas crustais (17.000) e na água do mar (0,001).

O nióbio, apesar de estar presente em rochas ácidas, concentra-se principalmente nas rochas de filiação alcalina como sienitos e nefelina-sienitos. Por isso, a feição mais característica do nióbio é a sua tendência a formar minerais isolados nos pegmatitos, seja de granitos, seja de sienitos a nefelina, como samarskita (óxido complexo de ETR, Nb e Ta), loparita, fergusonita, euxenita, columbita  $[(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6]$ , tapiolita (séries de niobatos e tantalatos de Fe e Mn) e pirocloro  $[(Na,Ca)_2(Nb,Ta)_2(O_6H,F)]$  (Rankama e Sahama, 1954).

As quantidades de Nb aumentam em rochas magmáticas intermediárias e ácidas (15 a 60 ppm) e em sedimentos argilosos (15 a 20 ppm). Comparativamente, rochas ultramáficas apresentam baixos teores de Nb (1 a 15 ppm), assim como arenitos, calcários e dolomitos (0,05 ppm) (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Fontes artificiais e uso

O nióbio é usado como componente em ligas de aço inoxidável e de metais não ferrosos. Essas ligas apresentam aumento da resistência e de outras propriedades, capacitando-as a serem aplicadas na construção de tubulações. É um elemento usado nas indústrias nucleares, nas indústrias de ligas magnéticas e magnetos supercondutivos (ligas de Nb-Zr) (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

Não se conhece ainda o papel que o Nb desempenha nos processos vitais, entretanto, a menos que se prove o contrário, todos os compostos de Nb devem ser considerados como tóxicos, já que o metal causa irritação nos olhos e na pele (Winter, 1998).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,005 mg/dm³, no fígado e nos músculos de 0,14 mg/kg. A quantidade média de Nb numa pessoa de 70 kg é de 1,5 mg e a ingestão média diária é de 0,02 a 0,6 mg. A dosagem de 1.500 mg/kg de cloreto de Nb, ministrada por via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o nióbio ( $\bar{x}=28,16$  ppm) (Tabela 86) pode ser considerado como um constituinte normal a abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=28,16$  ppm Nb) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Nb são:

- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea,
   Primeiro Planalto, e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=28,16$  ppm Nb) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Nb são:

- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=28,16$  ppm Nb) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19), mostra que os valores de Nb são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



O níquel é um metal prateado que admite um elevado grau de polimento e ocorre na natureza nos estados de oxidação +1, +2 e +3. É levemente ferromagnético e um mau condutor de calor e eletricidade (Koljonen *et al*, 1992).

Há uma forte similaridade entre a distribuição de Ni, Co e Fe na crosta terrestre. Geoquimicamente, o Ni é considerado siderófilo, se associando ao Fe sempre que esta fase ocorrer. Também uma grande afinidade do Ni pelo enxofre (calcofilia) contribui para uma freqüente associação com segregacões de corpos sulfetados. É um elemento facilmente mobilizado durante o intemperismo, sendo reprecipitado com óxidos de Fe e Mn. Entretanto, ao contrário dos íons Mn2+ e Fe2+, o íon Ni2+ é relativamente estável em soluções aguosas, sendo capaz de migrar por longas distâncias. Durante o intemperismo de rochas ricas em Ni, principalmente em climas tropicais, ocorre a formação da garnierita [(Ni,Mg)SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O], uma mistura pouco definida de argilominerais. A matéria orgânica apresenta forte habilidade em sorver o Ni, assim é esperada sua concentração em carvões e no petróleo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O Ni mostra mobilidade muito limitada durante atividades hidrotermais de baixa temperatura, metamorfismos de baixo ou alto grau (Eade & Fahrig, 1973 citado por BGS, 1991) ou retrometamorfismos (Beach & Tarney, 1978 citado por BGS, 1991).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de níquel (em ppb) em diversos sistemas, é a seguinte: no universo (60.000), no sol (80.000), nos meteoritos carbonosos (13.000.000), nas rochas crustais (90.000), na água do mar (2) e nos seres humanos (100).

O íon Ni<sup>2+</sup> tem tamanho intermediário entre o Mg<sup>2+</sup> e o Fe<sup>2+</sup>, e, por esse motivo, os substitui durante o fracionamento magmático, sendo particionado entre minerais ferromagnesianos, tais como olivinas (3.000 ppm Ni), ortopiroxênios e espinélios (BGS, 1991). Por esse motivo, é fortemente enriquecido nas rochas ultramáficas (1.400 a 2.000 ppm Ni) comparativamente às ácidas (5 a 15 ppm Ni em granitos) (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). A abundância do Ni nas rochas está geralmente relacionada com Mg, Cr e Co, mas em rochas sulfetadas ocorre associado, na maioria das vezes, com Cu (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991).

Em rochas sedimentares, o Ni ocorre principalmente em silicatos ferromagnesianos detríticos, óxidos de Fe detríticos, óxidos hidratados de Fe e Mn e argilominerais. Concentra-se mais nos folhelhos (até 90 ppm), relativamente às grauvacas (cerca de 40 ppm), aos ortoarenitos (cerca de 20 ppm) e aos calcários (< 5 ppm), enriquecendo-se em la-

teritas de ambientes tropicais (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991).

O níquel é obtido de minerais como pentlandita, polidimita ( $Ni_3S_4$ ), heazlewoodita ( $Ni_3S_2$ ), nicolita (NiAs), cloantita [(Ni,Co) $As_3$ ], gersdorfita, bravoíta [(Ni,Fe) $S_2$ ], millerita (NiS), rammelsberguita ( $NiAs_2$ ), revdanskita (silicato de níquel do grupo das serpentinas), nontronita (aluminossilicato básico hidratado de Fe), pirrotita e garnierita (Branco, 1982).

Uma grande quantidade do Ni<sup>2+</sup> nos sedimentos de drenagens está contida em silicatos e óxidos detríticos. A solubilidade limitada do Ni<sup>2+</sup> pode ocorrer sob condições de pH baixo, mas a mobilidade é geralmente reduzida pela tendência do elemento ser sorvido por argilominerais (Short, 1961 citado por BGS, 1991) ou por óxidos hidratados de Fe e Mn (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). O sulfeto millerita precipita-se facilmente em ambientes redutores quando houver quantidade suficiente de HS na solução (Carignan & Nriagu, 1985 citado por BGS, 1991).

A distribuição do Ni em perfis de solos está relacionada à matéria orgânica, aos óxidos amorfos e à fração argila. A concentração de Ni em soluções naturais de diferentes horizontes superficiais varia de 3 a 25 ppb, nos limites e no centro da área afetada, respectivamente (Anderson et al, 1973 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O status do Ni nos solos é fortemente dependente do conteúdo em níquel da rocha fonte. Entretanto, a concentração do elemento em solos superficiais também reflete os processos de formação de solos e a poluição (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

## Fontes artificiais e uso

Seu uso principal é em ligas e em aços inoxidáveis (50% da produção total), em ligas não ferrosas (20%) e na eletrodeposição (15%). O níquel é utilizado em aços especiais para ferramentas, materiais para a indústria automotiva, aeroespacial, construção civil, petrolífera e elétrica. É importante devido à sua resistência à corrosão e por sua qualidade em aumentar a resistência à corrosão, dureza e propriedades específicas das ligas em que participa (Koljonen et al, 1992).

Outros usos podem ser citados, como a fabricação de tubos de ligas de Cu-Ni usados em plantas de dessalinização de água do mar, baterias, coloração verde em vidros e, quando finamente moído, é usado como catalisador na hidrogenação de óleos vegetais (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O níquel é um elemento-traço essencial para a vida de muitas espécies. Frangos e ratos desenvolvidos sob dietas pobres em níquel apresentam danos hepáticos. O níquel é um elemento-chave para diversas hidrogenases e ureases de plantas. Os compostos de níquel são considerados como extremamente tóxicos para os vegetais. Alguns são carcinogênicos e teratogênicos. O composto carbonil [Ni(CO)<sub>4</sub>], muito volátil, é extremamente tóxico e deve ser manipulado apenas sob condições especiais, em áreas muito ventiladas (Winter, 1998).

O efeito danoso mais comum do níquel à saúde humana é a reação alérgica. Aproximadamente, 10 a 15% da população pode ser considerada como sensível ao níquel. As pessoas podem se tornar sensíveis apenas pelo contato direto na pele, por meio de jóias ou outros objetos. Pessoas que trabalham em refinarias de níquel ou em plantas de processamento do elemento apresentam sintomas de bronquites e redução das funções pulmonares. Trabalhadores que beberam água contendo altas quantidades de níquel relataram dores de estômago, além de sofrerem efeitos adversos no sangue e nos rins. Danos aos pulmões e cavidades nasais têm sido observados em ratos que respiraram compostos de níquel. Ingerir grandes quantidades do elemento causa doença em pulmões de cães e ratos e afeta o estômago, o sangue, o fígado, os rins e o sistema imunológico em ratos, assim com sua reprodução e seu desenvolvimento (ATSDR, 1999).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,01 a 0,05 mg/dm³, no fígado de 0,02 a 1,8 mg/kg e nos músculos de 1 a 2 mg/kg. A quantidade média de Ni numa pessoa de 70 kg é de 15 mg e a ingestão diária média é de 0,3 a 0,5 mg. A dosagem de 1 a 3 mg/kg é tóxica e a de 350 mg/kg de acetato de Ni, ministrada via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o níquel ( $\bar{x}=34,16$  ppm) (Tabela

87) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x = 34,16 ppm Ni) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Ni são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- semelhantes à média na Planície litorânea;
- menores que a média no Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 34,16 ppm Ni) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Ni são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 8 -Litólico;
- menores que a média nos Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 -Cambissolo, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=34,16$  ppm Ni) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Ni são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Reflorestamento e Pastagem.



O nitrogênio é o primeiro elemento do grupo Va da tabela periódica, tanto que este pode ser chamado de grupo do nitrogênio. Quando na forma química de gás (N<sub>2</sub>), perfaz 78% do volume atmosférico e 76% da massa de ar terrestre (O´Neill, 1993). Segundo este autor, o exame do ciclo do nitrogênio mostra que seu movimento envolve mudanças no estado de oxidação, mudanças na energia e reações com outros elementos (particularmente C, H e O).

## Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de nitrogênio (em ppm) em diversos sistemas, é a seguinte: no universo (1.000), no sol (1.000), nos meteoritos carbonosos (1.400), nas rochas crustais (20), na água do mar (0,5) e nos seres humanos (26.000).

As fontes mais importantes de nitrogênio são o ar atmosférico (obtido através do método de liquefação do ar) e os depósitos de salitre-do-Chile (NaNO<sub>3</sub> e KNO<sub>3</sub>) (Branco, 1982).

## Fontes artificiais e uso

É usado na produção de amônia (NH<sub>2</sub>) através do processo Haber. Este pode ser considerado o uso mais fregüente do nitrogênio, pois a amônia é utilizada na produção de fertilizantes e no processo Ostwald (produção de ácido nítrico - HNO<sub>2</sub>). Na indústria eletrônica, o gás é usado como um meio branqueador durante a produção de transistores e diodos. O nitrogênio também é usado como um refrigerador, tanto em imersões congeladas de produtos alimentícios, quanto em transporte de alimentos. O nitrogênio líquido é utilizado pela indústria petrolífera para aumentar a pressão em poços, forcando o óleo para a superfície. O gás também é utilizado como atmosfera inerte em tangues de estocagem de líquidos explosivos, tanto no subsolo, quanto em navios (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O nitrogênio é o elemento essencial de todos os aminoácidos, os componentes das proteínas.

Todas as enzimas são proteínas, e por essa razão, o nitrogênio é necessário no metabolismo celular (p.ex. na fotossíntese). As proteínas são responsáveis pela seletividade de elementos transportados em membranas celulares. Nas plantas, o sintoma mais pronunciado da deficiência de nitrogênio é o amarelamento das folhas, um dos efeitos da clorose (Barger, 2004).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

A média aritmética do nitrogênio nos solos (horizonte B) no território paranaense é 702,16 ppm (Tabela 88).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 702,16 \text{ ppm N}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de N são:

- semelhantes à média no Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 702,16 \text{ ppm N}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de N são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 3 - Latossolo Sul;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 -Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 702,16 ppm N) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de N são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



O Au pertence ao grupo Ib da tabela periódica e ocorre nos estados de oxidação 0, +1, +2 e +3 (Koljonen et al, 1992). É um elemento raro na crosta terrestre e sua concentração média nas rochas não excede a ordem de magnitude de 0,00X ppm Au. É relativamente estável em ambientes supergênicos, mas, sob certas condições de intemperismo, o ouro forma inúmeros compostos altamente móveis de íons complexos, como por exemplo AuCl<sub>2</sub><sup>2</sup> e Au(CN)<sub>2</sub> (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Entretanto, o Au parece ser transportado mais fregüentemente na forma de compostos organometálicos ou quelatos (Boyle et al, 1973 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Então, a química do ouro em solos é essencialmente uma química de compostos complexos, desde que cátions simples de Au não existam em solução nos solos (Lakin et al, 1974 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Lakin et al (1974) citado por Kabata-Pendias & Pendias (1992) estudaram a distribuição do ouro em perfis de solos e demonstraram que, dependendo da origem do solo e do seu estágio de intemperismo, o ouro pode estar presente em partículas finas de solo ou em seixos e calhaus. O Au é mais freqüentemente enriquecido em camadas de húmus, pois estas podem agir como meios de redução e precipitação para formas móveis de Au (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

## Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de ouro (em ppb) em diversos sistemas, é a seguinte: no universo (0,6), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (170), nas rochas crustais (3,1), na água do mar (0,05) e nos seres humanos (100).

É um elemento metálico que ocorre na natureza na forma nativa, formando ligas com outros metais (p.ex. Ag, Cu, Pd e Pt) e compostos complexos com outros elementos (p.ex. Bi, Sb, As e Te). O ouro é enriquecido na crosta superior e está presente, freqüentemente com sulfetos, em formações de baixas temperaturas associadas com vulcanismo, em veios de quartzo, em sedimentos e rochas sedimentares como enriquecimentos de minerais pesados e em depósitos de pláceres (Koljonen et al, 1992).

Pode ser obtido do próprio ouro nativo, da metalurgia de outros metais e de minerais como krennerita e calaverita (AuTe<sub>2</sub> – teluretos de Au), eletro (liga natural de Au e Ag), silvanita [(Au,Ag)Te<sub>2</sub> – telureto de Au e Ag) e pirita (Branco, 1982).

## Fontes artificiais e uso

O ouro apresenta inúmeros usos, como cunhagem de moedas (usadas como padrão em sistemas monetários de muitos países), jóias e decoração, odontologia, satélites espaciais (por ser inerte e um bom refletor de luz infra-vermelha), fotografias e eletrônica. Um sal de ouro com enxofre e sódio é utilizado no tratamento de artrite. O <sup>198</sup>Au é usado no tratamento de câncer (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O Au não apresenta função biológica conhecida, apesar de poder formar a base de algumas drogas, possivelmente tóxicas, usadas no tratamento de artrite reumática. Seu modo de ação ainda não é entendido. Não é muito bem absorvido pelo corpo humano e seus compostos não são particularmente tóxicos. Mais de 50% dos pacientes com artrite, tratados com drogas contendo ouro, podem apresentar efeitos perniciosos, resultando em danos no fígado e nos rins (Winter, 1998).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o ouro ( $\bar{x}=2,71$  ppb) (Tabela 89) pode ser considerado como um constituinte abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 2,71$  ppb Au) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Au são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=2,71~\text{ppb Au}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Au são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média no Grupo 6 Podzólico Norte e Grupo 8 - Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=2,71$  ppb Au) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Au são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



O paládio é um metal nobre inerte que ocorre associado com outros Elementos do Grupo da Platina (EGP – Ru, Rh, Os, Ir e Pt) nos estados de valência 0, +2, +3 e +4 (Koljonen et al, 1992). Além disso, é mais abundante e mais quimicamente reativo que os outros platinóides (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Os EGP e seus compostos cristalizam a partir de fusões silicáticas durante os primeiros estágios de diferenciação magmática, quando as rochas ultramáficas são formadas (Koljonen et al, 1992).

## Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de paládio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (2), no sol (3), nos meteoritos carbonosos (670) e nas rochas crustais (6,3).

O Pd forma minerais como a stibiopaladinita (Pd<sub>3</sub>Sb) e a arsenopaladinita (Pd<sub>3</sub>As). Além de se formar em filões platiníferos, ocorre associado com minérios sulfetados de Cu e Ni. Minérios e concentrações de Mn são conhecidos por sua capacidade de concentrar Pd, assim como carvões e fosforitas, que podem conter grandes quantidades deste metal (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes artificiais e uso

Os EGP são explotados para usos industriais a partir de depósitos associados com rochas máficas e ultramáficas, as quais são mineradas principalmente para Pt, Ni e Cr. Como os EGP são quimicamente resistentes e pesados, podem formar depósitos de placeres em cascalhos, podendo ser explotados por bateamento (Koljonen *et al*, 1992).

Quando finamente dividido, o Pd pode ser usado como um ótimo catalisador em reações de hidrogenação e de-hidrogenação. O ouro branco, utilizado em jóias, é formado por uma liga de ouro com paládio (75 % Au - 12,5 % Pd - 12,5 % Ag). O Pd também pode ser utilizado em instrumentos cirúrgicos e em relógios de pulso, para fazer contatos elétricos e para purificação do gás hidrogênio (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O paládio, assim como os EGP, não apresenta função biológica conhecida e, como são quimica-

mente quase inertes, não são tóxicos (Koljonen *et al*, 1992). Entretanto, todos os compostos de Pd podem ser considerados altamente tóxicos e carcinogênicos, com exceção do cloreto de paládio, que era prescrito para o tratamento de tuberculose, com doses de 0,065 g ao dia, sem muitos efeitos maléficos (Winter, 1998).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o paládio ( $\bar{x}=5,55$  ppb) (Tabela 90) pode ser considerado como um constituinte anômalo dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 5,55$  ppb Pd) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Pd são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 5,55$  ppb Pd) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Pd são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 6 Podzólico Norte e Grupo 8 - Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 5 Podzólico arenoso, Grupo 7 Cambissolo, Grupo 9 Litólico bom e Grupo 10 Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 5,55$  ppb Pd) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Pd são:

- semelhantes à média nos tipos Vegetação secundária, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga e Reflorestamento.



A platina pertence ao grupo dos EGP e normalmente não forma compostos químicos com outros elementos e, por essa razão, ocorre principalmente em ligas conhecidas como 'platina nativa'. Entretanto, muitas formas minerais, como a sperrylita (PtAs<sub>2</sub>) e a cooperita [(Pt,Pd)S] ocorrem em corpos de minério (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Fuchs & Rose (1974) citado por Kabata-Pendias & Pendias (1992) reportaram que o conteúdo de Pt em solos siltosos superficiais varia de < 20 a 75 ppb, sendo que os maiores teores ocorrem em solos formados pelo intemperismo de noritos. A fração magnética destes solos contém de < 860 até 3000 ppb Pt.

Os EGP e seus compostos cristalizam a partir de fusões silicáticas durante os primeiros estágios de diferenciação magmática, quando as rochas ultramáficas são formadas (Koljonen *et al*, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de platina (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (5), no sol (9), nos meteoritos carbonosos (1.000) e nas rochas crustais (37).

Além de platina nativa, sperrylita e cooperita, a Pt pode ser obtida principalmente de ligas e minerais como platinirídio (liga de Pt e Ir com Pd, Rh, Fe e Cu), polixênio (liga de Pt e Fe com outros elementos) e ferro-platina (liga natural de Fe e Pt) (Branco, 1982).

#### Fontes artificiais e uso

Os EGP são explotados para usos industriais a partir de depósitos associados com rochas máficas e ultramáficas, as quais são mineradas principalmente para Pt, Ni e Cr. Como os EGP são quimicamente resistentes e pesados, podem formar depósitos de pláceres em cascalhos, podendo ser explotados por bateamento (Koljonen *et al*, 1992).

A platina é usada em joalheria, em fios e recipientes para uso laboratorial, em contatos elétricos, em aparatos de resistência à corrosão, em odontologia e em sistemas antipoluentes de carros. O composto PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> é uma droga efetiva no tratamento de certos tipos de câncer, como do sangue (leucemia) e dos testículos. A liga Pt-Os (90/10) é usada em implantes como marcapassos e válvulas cardíacas de reposição. Quando finamente dividida, a Pt pode ser usada como um ótimo catalisador, como no processo de contato para produção de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no craqueamento do petróleo, em células de combustível e em conversores catalíticos para

automóveis. Ânodos de platina são extensivamente usados em sistemas de proteção catódica em grandes navios, em recipientes usados no mar, em dutos oceânicos e em atracadouros de aço (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

A platina, assim como os outros EGP, não apresenta função biológica conhecida e, como são quimicamente quase inertes, não são tóxicos (Koljonen *et al*, 1992). Entretanto, todos os compostos de platina devem ser considerados como tóxicos (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, a platina ( $\bar{x}=4,80$  ppb) (Tabela 91) pode ser considerada como um constituinte anômalo dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 4,80$  ppb Pt) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Pt são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 4,80$  ppb Pt) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Pt são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 6 Podzólico Norte e Grupo 8 - Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=4,80$  ppb Pt) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Pt são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento, Pastagem e Área urbana.



O potássio não é encontrado livre na natureza, pois é um dos metais mais reativos e eletropositivos. É mole, facilmente cortado com uma faca, prateado em superfície fresca, oxidando-se rapidamente ao ar e, depois do lítio, é o metal mais leve (Winter, 1998).

O K, como os outros metais alcalinos, ocorre na natureza no estado de oxidação + 1. Nos minerais, o potássio pode ser substituído por Rb, Cs, Ba, Pb e Tl, afetando, assim, o comportamento geoquímico desses elementos-traço (Koljonen *et al*, 1992).

É um constituinte maior de muitos minerais formadores de rocha, principalmente feldspatos potássicos e micas. Em magmas, é progressivamente concentrado durante a diferenciação, tornandose enriquecido em rochas ígneas ácidas relativamente às ígneas básicas. Também se concentra em soluções hidrotermais, dando lugar ao metassomatismo em feldspato potássico (BGS, 1991).

Rochas de graus metamórficos baixos a médios geralmente contêm concentrações de K<sub>2</sub>O similares às concentrações de suas litologias precursoras; porém, as concentrações são normalmente baixas, com taxas correspondentemente baixas de K/Rb em gnaisses-granulitos (Tarney *et al*, 1972 citado por BGS, 1991). Em sistemas sedimentares, o K<sub>2</sub>O pode ser fixado como ilita autigênica ou adsorvido à superfície de argilominerais, sendo que sua concentração em sedimentos argilosos pode estar relacionada à proporção de argilominerais (BGS, 1991).

A gamaespectrometria é o registro do espectro de energia das radiações gama, provenientes de radionuclídeos naturais e/ou artificiais, contidos em solos ou rochas. Os espectrômetros, ao detectarem a radiação gama, transformam a energia do quanta em sinais elétricos, ou seja, em pulsos de voltagem com amplitudes proporcionais à energia gama do quanta. Assim, a radioatividade de solos e rochas é determinada pela detecção de raios gama. A radiação cósmica é uma componente significativa da radiação natural e sua interação com a atmosfera resulta em radiações gama que podem ser detectadas na superfície terrestre. É necessário monitorar e filtrar a janela das radiações gama acima de 3.000 kev, de forma a não interferir nas medidas efetuadas na amostra problema. As principais fontes de radiação dos solos e rochas são o potássio, o urânio e o tório.

A espectrometria do potássio é baseada na detecção do isótopo radioativo <sup>40</sup>K, energia de 1461 keV, cuja abundância natural é de 0,0012% do K total, permitindo, pois, uma determinação direta em %K (com. pessoal Francisco Ferreira, 2004).

## Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de potássio (em ppm) em diversos sistemas é a

seguinte: no universo (3), no sol (4), nos meteoritos carbonosos (710), nas rochas crustais (15.000), na água do mar (416) e nos seres humanos (2.000).

Na crosta terrestre, o potássio é o sexto elemento mais abundante depois do Ca, com teor médio de 2,5%. Nos gabros, sua abundância é de 0,8% e nos granitos, de 3,3%. À medida que a diferenciação progride, as razões K/Rb e K/Cs decrescem, pois o Rb e o Cs são mais enriquecidos que o K nas soluções tardias; em contrapartida, a razão K/Ba aumenta, pois o Ba, nesses minerais que se cristalizam nos estágios iniciais, está ligado ao K. O feldspato potássico é resistente ao intemperismo, sendo que sedimentos arenosos contêm certa quantidade de potássio. Este é adsorvido das soluções por colóides, enriquecendo-se nas argilas. Nos solos, é seguido pelo Rb e pelo Cs (Koljonen *et al*, 1992).

O K tem como fontes de obtenção minerais como silvita, nitro ( $KNO_3$ ), alunita, leucita, carnalita, langbeinita [ $K_2Mg_2(SO_4)_3$ ], silvinita (mistura de silvita e halita, minério de potássio) e polialita (sulfato hidratado de K, Ca, Mg) (Branco, 1982).

Em rochas arenosas, o potássio ocorre principalmente em feldspatos potássicos, micas e na glauconita (silicato hidratado de Fe e K). Calcários apresentam baixos teores em K<sub>2</sub>O, sendo que pequenas quantidades estão relacionadas com detritos não calcários (BGS, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

O potássio tem amplo uso na produção de fertilizantes agrícolas (p.ex. trilogia NPK). A liga de potássio com sódio (Na-K) é usada como meio de transferência de calor. O metal é líquido em temperatura ambiente e um bom agente redutor. É usado na produção de sal sem sódio para aplicações terapêuticas (Winter, 1998).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O potássio e seus sais são essenciais para os processos vitais, tanto que é o cátion mais importante nos fluidos intracelulares. É um macro-nutriente não tóxico que ativa as reações enzimáticas, participa nas funções musculares e é essencial para o sistema nervoso e funções cardíacas. Por outro lado, os sais de potássio são extremamente tóxicos quando injetados (Winter, 1998).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 1.620 mg/dm³, nos ossos de 2.100 mg/kg, no fígado e nos músculos de 16.000 mg/kg. A quantidade média de K numa pessoa de 70 kg é de 140 g e a ingestão média diária é de 1.400 a 7.400 mg. A dosagem de aproximadamente 4 g na forma de cloreto de potássio é tóxica e a de 2.600 mg/kg de cloreto de potássio, ministrada via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

## K<sub>2</sub>O

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o  $\rm K_2O$  ( $\bar{\rm x}=0.44\%$ , equivalente a 3.652,57 ppm K) (Tabela 92) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.44\%~K_2O$ , equivalente a 3.652,57 ppm K) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de  $K_2O$  são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- menores que a média no Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.44\% \text{ K}_2\text{O}$ , equivalente a 3.652,57 ppm K) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de  $\text{K}_2\text{O}$  são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso e Grupo 9 - Litólico bom;
- semelhantes à média nos Grupo 6 Podzólico Norte e Grupo 10 - Orgânico;
- menores que a média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.44\%~K_2O$ , equivalente a 3.652,57 ppm K) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de  $K_2O$  são:

- mais elevados que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento e Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Pastagem.

## K<sub>assimilável</sub>

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado às faixas de valores para interpretação de fertilidade do solo, o potássio assimilável ( $\bar{x}=0.13~\text{cmol}_{c}/\text{dm}^{3}$ ) (Tabela 93) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação dos valores médios nos **com**partimentos geológico-geomorfológicos (Tabela 23) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de  $K_{\rm assimilável}$  são:

- médios no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- baixos na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá;
- menores que a média na Planície litorânea,
   Primeiro Planalto, Segundo Planalto, Terceiro
   Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação dos valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de K<sub>assimilável</sub> são:

- altos nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 Podzólico Norte e Grupo 11 Sedimentar eutrófico:
- médios nos Grupo 8 Litólico e Grupo 9 -Litólico bom;
- baixos nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 -Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação dos valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 25) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de K<sub>assimilável</sub> são:

- médios nos tipos Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- baixos nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Reflorestamento e Pastagem, Área urbana.



## Valores de referência e diferenciações do fundo radiométrico

A média aritmética do K determinado por gamaespectrometria nos solos (horizonte B) no território paranaense é de 1,61% (Tabela 94).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,61\%$  K) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 20) mostra que os valores de K por gamaespectrometria são:

- mais elevados que a média na Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,61\%$  K) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 21) mostra que os valores de K por gamaespectrometria são:

 mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 5 - Podzólico arenoso;

- semelhantes à média nos Grupo 2 Latostossolo argiloso Norte, Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 6 Podzólico Norte, Grupo 7 Cambissolo, Grupo 9 Litólico bom e Grupo 11 Sedimentar eutrófico:
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,61\%$  K) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 22) mostra que os valores de K por gamaespectrometria são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Praseodímio (Pr)

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o praseodímio pertence ao subgrupo dos metais leves dos ETR, com a peculiaridade de serem metais mais básicos e mais solúveis.

O Pr é mais resistente à corrosão do ar do que o Eu, o La, o Ce e o Nd. Entretanto, quando isso ocorre, imediatamente forma-se uma capa de um óxido de cor verde, que serve de protetor ao restante do metal (Winter, 1998).

## Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de praseodímio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (2), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (100), nas rochas crustais (8.700) e na água do mar (0,0006).

O Pr é obtido de areias monazíticas e de minerais como a bastnäsita (Branco, 1982).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Pr, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas ultramáficas, dunitos, peridotitos e piroxenitos (0,6); nas máficas, basaltos e gabros (1 - 15); nas intermediárias, dioritos e sienitos (7 - 15); nas ácidas, granitos e gnaisses (7 - 12); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (6 - 30); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (5,5 - 9,5); nos folhelhos (5 - 10); nos arenitos (4 - 9) e nos calcários e dolomitos (1 - 2,5).

## Fontes artificiais e uso

Óxidos de ETR, incluindo o Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, são as substâncias mais refratárias conhecidas. O Pr é usado em arcos luminosos de carbono utilizados pela indústria cinematográfica. Os sais de praseodímio são usados em vidros coloridos e esmaltes e quando misturados com outros materiais específicos, o Pr produz uma cor amarela intensa em vidros. Pode ser usado ainda em óculos para soldadores e ligas metálicas (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O Pr não apresenta papel biológico conhecido, apesar de poder estimular o metabolismo. To-

dos os compostos de Pr são considerados altamente tóxicos, sendo irritantes da pele e dos olhos. A poeira do metal apresenta riscos de fogo e explosão (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o praseodímio ( $\bar{x}=9.09$  ppm) (Tabela 95) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 9.09 \text{ ppm Pr}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Pr são:

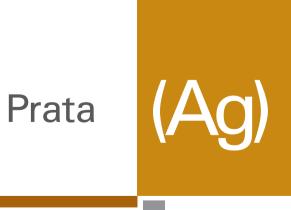
- mais elevados que a média no Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 9,09$  ppm Pr) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Pr são:

- mais elevados que a média no Grupo 5 -Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 9,09 \text{ ppm Pr}$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Pr são:

- mais elevados que a média no tipo Área urbana:
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Vegetação secundária, Reflorestamento e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Restinga e Pastagem.



As características geoquímicas da Ag são muito semelhantes às do Cu, mas suas concentrações em rochas são cerca de 1.000 vezes menor em relação ao Cu. A prata é facilmente liberada durante o intemperismo, precipitando-se em meios alcalinos e redutores e em meios enriquecidos em compostos de enxofre. Apesar da existência de inúmeros complexos móveis de prata, esta é aparentemente imóvel em solos com pH acima de 4 (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Existem evidências de que o MnO<sub>2</sub> apresenta forte afinidade pela Ag, aparentando ser o mais significante sorvente do metal nos solos (Bodek *et al*, 1988 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

A prata não mostra uma afinidade consistente com magmas ácidos ou básicos, tanto que a substituição de Na<sup>+</sup> por Ag<sup>+</sup> pode promover o enriquecimento do metal em rochas alcalinas (Boyle, 1968 citado por BGS, 1991). Devido às propriedades calcófilas muito fortes, a prata ocorre normalmente em minérios sulfetados, freqüentemente associada a outros elementos calcófilos, como Pb, Co, Ni, Sb e As. Em argilominerais, o íon Ag<sup>+</sup> pode substituir o K<sup>+</sup> em condições de baixa acidez (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). O grau de acumulação de Ag é controlado pelo pH e pelo conteúdo orgânico, assim como pela natureza do material fonte, tanto que a geoquímica superficial da prata é controlada pelas condições de Eh e pH (BGS, 1991).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de prata (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,6), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (140), nas rochas crustais (80) e na água do mar (0,1).

A prata tem como fonte de obtenção principal a própria prata nativa, além de minerais como stromeyerita, pirargirita ( $Ag_3SbS_3$ ), tetraedrita, proustita ( $Ag_3AsS_3$ ), argentita ( $Ag_2S$ ), perarcita (mineralminério de Ag), tennantita, stephanita ( $Ag_5SbS_4$ ), acantita ( $Ag_2S$ ), silvanita, polibasita [( $Ag_4Cu$ )<sub>16</sub> $Sb_2S_{11}$ ], cerargirita ou clorargirita (AgCl), galena e através da metalurgia de Au, Zn, Ni e Cu (Branco, 1982).

Ocorrências de prata nativa e ligas de Au-Ag são amplamente documentadas e concentrações de Ag em sedimentos ocorrem tipicamente de 0,05 a 0,12 ppm (Boyle, 1968 citado por BGS, 1991). A prata concentra-se preferencialmente na fração argila em relação às frações silte e areia (Chao & Anderson 1974 citado por BGS, 1991).

## Fontes artificiais e uso

A prata é usada em joalheria, em fotografias (AgBr e AgNO<sub>3</sub>), em ligas industriais e para dentis-

tas, em contatos elétricos, na produção de moedas e na fabricação de espelhos. Existem baterias de alta capacidade compostas por ligas Ag-Zn e Ag-Cd. O iodeto de prata (Agl) é utilizado para gerar chuva artificial em nuvens (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

A prata é muito tóxica aos pequenos organismos. O metal causa pequenos problemas, mas seus sais irritam a pele e membranas da mucosa e, se forem ingeridos em pequenas quantidades, podem causar morte, além de poderem ser carcinogênicos (Winter, 1998).

Exposições a altos níveis de prata por um longo período podem resultar numa condição chamada argiria, uma descoloração azul-acinzentada da pele e de outras partes do corpo. Exposições a pequenas quantidades podem causar deposição de prata na pele e no corpo; entretanto, isso não aparenta ser maléfico. A argiria é um efeito permanente, mas é um problema mais cosmético do que de saúde. Exposições a altos níveis de prata através do ar podem resultar em problemas na respiração e nos pulmões, irritações na garganta e dores de estômago. A prata não é considerada carcinogênica (ATS-DR, 1999).

## Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparada à média global estabelecida para os solos, a prata ( $\bar{x}=54,93$  ppb) (Tabela 96) pode ser considerada como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=54,93$  ppb Ag) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Ag são:

- semelhantes à média no Primeiro Planalto, Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá;
- menores que a média na Planície litorânea.
   A comparação do valor médio no Estado do
   Paraná (x̄ = 54,93 ppb Ag) com os valores médios nos onze grupos de solos (Tabela 18) mostra que os valores de Ag são:
  - mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 -Orgânico;
  - semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 5 Podzólico arenoso, Grupo 6 Podzólico Norte, Grupo 7 Cambissolo, Grupo 9 Litólico bom e Grupo 11 Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=54,93~\text{ppb}$  Ag) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Ag são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal e Restinga.



O rubídio, assim como os outros metais alcalinos (Li, Na, K e Cs), ocorre na natureza no estado de oxidação +1(Koljonen *et al*, 1992).

Durante os processos magmáticos, o Rb+ substitui o K<sup>+</sup> em micas e, em menor proporção, em feldspatos potássicos; mas o Rb+ apresenta um raio iônico muito grande e, mesmo que se comporte incompativelmente, concentra-se nos últimos estágios de diferenciação. O enriquecimento de Rb e de outros elementos litófilos de raio grande (p.ex. Na+ e K+), relativamente aos elementos incompatíveis de raio pequeno e carga alta (p.ex. Zr4+, Ti4+) e aos lantanídeos pesados (p.ex. Lu3+), é freqüentemente pronunciado em rochas alcalinas e cálcio-alcalinas e pode estar relacionado ao enriquecimento da fonte de magma por processos metassomáticos (Saunders et al, 1980 citado por BGS, 1991). A taxa K/ Rb é um importante índice petrogenético, geralmente decrescendo com a evolução magmática (Shaw, 1968 citado por BGS, 1991).

A redistribuição pervasiva de Rb tem sido reportada em alterações deutéricas e hidrotermais de plútons graníticos (Bailey & Macdonald, 1975 citado por BGS, 1991). Um decréscimo generalizado nos níveis de Rb ocorre em altos graus de metamorfismo, segundo Heier (1973), Tarney & Windley (1977) citados por BGS (1991). O retrometamorfismo da fácies granulito até as fácies anfibolito e xisto verde pode ser seguido por um acréscimo nos níveis de Rb (Drury, 1974 citado por BGS, 1991). Durante o intemperismo, as trocas iônicas e os mecanismos de adsorção tendem a concentrar o Rb relativamente ao K (Heier & Billings, 1970 citado por BGS, 1991).

Durante o ciclo supergênico, o Rb é mais fortemente adsorvido a partir de soluções do solo em sedimentos contendo fração argila e materiais coloidais, além da taxa K/Rb decrescer nos sedimentos à medida que os processos intempéricos avançam (Koljonen *et al*, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de rubídio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (10), no sol (30), nos meteoritos carbonosos (3.300), nas rochas crustais (60.000), na água do mar (120) e nos seres humanos (4.600).

O Rb pode ser obtido a partir da lepidolita, polucita, carnalita e de minerais de potássio (Branco, 1982).

Em rochas sedimentares, o Rb está presente principalmente em feldspatos potássicos, micas e argilominerais. O conteúdo médio de Rb em arcóseos e areias feldspáticas (> 60 ppm) é por essa razão maior que em quartzitos (< 45 ppm) ou dolomitos (30 - 60 ppm). Muitos folhelhos e lamitos apresen-

tam altos teores de Rb (cerca de 160 ppm), ocorrendo em argilominerais como a ilita (BGS, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

O Rb é um elemento facilmente ionizável e, por isso, utilizado em equipamentos de veículos espaciais. Além disso, é usado como *getter* em tubos de vácuo, como componente de fotocélulas e para a fabricação de vidros especiais. O composto RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> apresenta a mais alta condutividade, se comparado com qualquer cristal iônico conhecido. À temperatura ambiente, sua condutividade é a mesma que do ácido sulfúrico diluído, sugerindo usos em filmes de bateria (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O rubídio não apresenta função biológica conhecida, apesar de poder estimular o metabolismo. Pode se acumular junto ao potássio nos músculos. Os sais de rubídio são geralmente inertes e sua toxidez é uma conseqüência da presença do ânion e não do cátion Rb<sup>+</sup>. Mesmo assim, sua ingestão sempre deve ser evitada. No corpo, o Rb substitui o K e em grandes quantidades pode ser perigoso, podendo causar irritabilidade e espasmos (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o rubídio ( $\bar{x}=28,16$  ppm) (Tabela 97) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 28,16$  ppm Rb) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Rb são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=28,16$  ppm Rb) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Rb são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso e Grupo 9 - Litólico hom:
- semelhantes à média nos Grupo 6 Podzólico Norte;
- menores que a média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8

- Litólico, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=28,16$  ppm Rb) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Rb são:

- mais elevados que a média nos tipos Manguezal, Reflorestamento e Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Restinga, Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Samário (Sm)

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o samário pertence ao subgrupo dos metais leves dos ETR, com a peculiaridade de serem metais mais básicos e mais solúveis.

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de samário (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (5), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (170), nas rochas crustais (6.000) e na água do mar (0,00045).

As principais fontes de obtenção de Sm são os minerais de monazita e bastnäsita (Branco, 1982).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Sm, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (0,9 - 7); nas intermediárias, dioritos e sienitos (6 - 18); nas ácidas, granitos e gnaisses (8 - 9); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (6 - 11); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (6 - 6,5); nos folhelhos (5 - 7); nos arenitos (4 - 10) e nos calcários e dolomitos (1,3-2,1).

#### Fontes artificiais e uso

O Sm é usado em arcos luminosos de carbono utilizados pela indústria cinematográfica. O composto SmCo<sub>5</sub> é usado como um material magnético
permanente, com uma das mais altas resistências
à desmagnetização conhecidas. O metal é usado
para revestir cristais de CaF<sub>2</sub> de *lasers* ópticos. Os
compostos de Sm agem como sensibilizadores para
fósforo excitados por infravermelho. O óxido de
samário é um catalisador em reações de desidratação e dehidrogenação de etanol. O Sm também é
utilizado em ligas, em fones de ouvido e como absorvente em reações nucleares (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Sm não apresenta papel biológico conhecido, apesar de poder estimular o metabolismo. To-

dos os compostos de samário são considerados altamente tóxicos, sendo irritantes da pele e dos olhos. A poeira do metal apresenta riscos de fogo e explosão (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o samário ( $\bar{x}=6.94$  ppm) (Tabela 98) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=6,94$  ppm Sm) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Sm são:

- semelhantes à média no Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=6,94~\text{ppm Sm}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Sm são:

- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 -Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=6,94$  ppm Sm) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Sm são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal e Restinga, Pastagem.



Uma das propriedades mais importantes do solo para a agricultura é o seu grau de Saturação de Bases ou Taxa de Saturação, definido como a Capacidade de Troca de Cátions (T) ocupada pela Soma de Bases Trocáveis (S), sendo expresso em porcento. Indica a proporção (percentual) de pontos de troca saturados com cátions básicos trocáveis (Ca, Mg, Na, K), em relação à capacidade de troca determinada a ph 7 (EMBRAPA, 1999).

Simbolizado por V%, é calculado pela seguinte fórmula:

$$V\% = \{(Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+})/(Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + H^{+} + AI^{3+})\} \times 100$$

Um índice V = 60% indica que 60% dos pontos de troca do complexo coloidal do solo estão saturados com cátions básicos. De uma forma geral, o pH e o nível de fertilidade tem relação direta com a Saturação de Bases.

Se S = T, todas as cargas externas estão compensadas e o meio é dito saturado. Ao contrário, em certos casos, S pode ser inferior a T, o que significa V < 100%. Diz-se então que o meio é dessaturado (Melfi e Pedro, 1977).

A relação entre a saturação de bases e a disponibilidade dos nutrientes para as plantas pode ser modificada pela natureza dos colóides do solo. Em geral, solos orgânicos apresentam maior capacidade de fornecimento de nutrientes para as plantas que os solos minerais.

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

A média aritmética dos valores de Saturação de Bases nos solos (horizonte B) no território paranaense é de 26,71% (Tabela 99).

A comparação dos valores médios nos *com*partimentos geológico-geomorfológicos (Tabela 23) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de V% (Saturação de Bases) são:

> baixos na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação dos valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de V% (Saturação de Bases) são:

 baixos nos Grupo 1 - Terra roxa, Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 -Podzólico Norte, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação dos valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 25) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de V% (Saturação de Bases) são:

baixos nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.

Selênio (Se)

Durante o intemperismo químico de rochas, o Se é facilmente oxidado e seu estado de oxidação, assim como sua solubilidade, são controlados pelo regime oxidação-redução e pelo pH do ambiente. A metilação biológica do Se, produzindo compostos voláteis de selênio, é comum e perfaz um significante papel no ciclo geoquímico do elemento. Alguns íons resultantes de processos de oxidação são estáveis e capazes de migrar até serem adsorvidos em minerais ou em partículas orgânicas. Em conseqüência, o nível de selênio aumenta em muitos carvões, assim como em sedimentos argilosos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Aparentemente, estes íons são os que mais são adsorvidos por argilominerais, particularmente pela montmorilonita e por óxidos de Fe (Frost & Griffin, 1977 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992). A adsorção de SeO<sub>2</sub><sup>2</sup> pela goethita é altamente dependente do pH (Bowden et al, 1980 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Inúmeros autores têm revisado o comportamento do Se em solos, enfatizando seu caráter complexo: em solos ácidos e ricos em matéria orgânica, selenetos e sulfetos de Se dominam, sendo levemente móveis e dificilmente disponíveis às plantas. Em solos minerais bem drenados e com pH próximo ao neutro, selenitas (variedades de gipsita incolor) existem exclusivamente. Suas variedades metálicas são solúveis, mas as selenitas de Fe não. Além disso, as selenitas são rapidamente e quase que completamente fixadas por óxidos e hidróxidos de Fe, sendo levemente disponíveis às plantas. Em solos alcalinos e bem oxidados, normalmente ocorrem selenatos; são facilmente solúveis, altamente móveis e facilmente capturados pelas plantas, sendo improvável sua fixação por óxidos de Fe, conforme Lakin & Dawidson (1967); Allaway (1968), Paasikallio (1981), Combs & Combs (1986) citados por Kabata-Pendias & Pendias (1992).

A metilação biológica do Se ocorre em plantas e em microorganismos, assim como em solos e em ambientes aquáticos. O Se inorgânico é metilado a compostos gasosos, como os dimetil-selenetos. Então, derivados metilados de Se são freqüentemente volatilizados dos solos. Por outro lado, um considerável aumento de Se em solos ocorre com as precipitações das chuvas (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Kubota *et al* (1975) citado por Kabata-Pendias & Pendias (1992) calcularam que as quantidades de Se nas águas das chuvas que caem na superfície terrestre refletem também outras fontes de selênio, como exalações vulcânicas e emissões industriais, em particular a queima de carvões.

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de selênio (em ppb) em diversos sistemas

é a seguinte: no universo (30), nos meteoritos carbonosos (13.000), nas rochas crustais (50), na água do mar (0,45) e nos seres humanos (50).

O Se tem como fontes de obtenção a metalurgia do Cu e outros metais, além de minerais como a zorgita (seleneto de Pb, Cu e Ag) e a onofrita (variedade de metacinábrio contendo Se) (Branco, 1982).

O selênio ocorre em quase todos os materiais da crosta terrestre e está presente em rochas magmáticas, em concentrações que raramente excedem 0,05 ppm. Em rochas sedimentares, geralmente se associa com a fração argila, tanto que as menores quantidades de Se são encontradas em arenitos e calcários. A maior parte do selênio ocorre com enxofre e em minerais sulfetados, onde pode atingir até 200 ppm. Entretanto, em depósitos sulfetados de origem sedimentar, os teores de Se são normalmente inferiores a 1 ppm (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes artificiais e uso

O selênio exibe ação fotovoltaica, em que a luz é convertida diretamente em eletricidade, e ação fotocondutiva, em que a resistência elétrica decresce com o aumento da iluminação. Estas propriedades tornam o Se útil à produção de fotocélulas e medidores de exposição para uso fotográfico, assim como em células solares. É usado em fotocopiadoras para reprodução e cópias em geral. A indústria do vidro utiliza o Se para descolorir vidros e fabricar vidros com cor rubi e esmaltes. É usado em *toners* fotográficos e em aditivos para aços inoxidáveis (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Se apresenta efeitos benéficos e maléficos. Pequenas doses de Se são necessárias para se manter uma boa saúde. Entretanto, a exposição a altos teores de Se pode causar efeitos adversos à saúde. Exposições via oral de curto período com altas concentrações de Se podem causar náusea, vômitos e diarréia. Exposições orais crônicas com altos teores de compostos de selênio podem ocasionar na doença chamada selenose. Os principais sinais desta doença são a perda de cabelo, unhas quebradas e anormalidades neurológicas, como insensibilidade ou entorpecimento e sensações estranhas nas extremidades. Rápidas exposições a altos níveis de Se elementar ou dióxido de selênio através do ar podem resultar em irritações do trato respiratório, bronquites, dificuldades na respiração e dores de estômago. Longas exposições de ambas formas de selênio podem ocasionar em irritações respiratórias, espasmos bronquiolares e tosses. Estudos em animais têm mostrado que altas quantidades de Se podem afetar a produção de esperma e o ciclo reprodutivo das fêmeas. Ainda não se sabe se tal efeito pode ocorrer em seres humanos (ATS-DR, 1999).

Estudos de laboratório em animais e pessoas têm mostrado que a maioria dos compostos de selênio não causa câncer. De fato, estudos em humanos sugerem que níveis baixos a normais de Se na dieta podem aumentar o risco de câncer. Entretanto, foi determinado pela US-EPA que o sulfeto de selênio é um composto carcinogênico para humanos e não está presente em alimentos, sendo muito diferente quimicamente de compostos orgânicos e inorgânicos de Se encontrados em alimentos e no meio ambiente (ATSDR, 1999).

O selênio elementar é relativamente não tóxico e é considerado um elemento-traço essencial. Porém, o seleneto de hidrogênio (H<sub>2</sub>Se) e outros compostos de Se são extremamente tóxicos e lembram o arsênio em suas reações fisiológicas. A concentração de 1,5 ppm H<sub>2</sub>Se é intolerável aos seres humanos. O Se ocorre em alguns solos em quantidades suficientes para provocar sérios efeitos em animais que se alimentam de plantas acumuladoras como a *locoweed* (planta de origem americana que cresce em tais solos) (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o selênio ( $\bar{x}=0.53$  ppm) (Tabela 100) pode ser considerado como um constituinte carente a normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.53$  ppm Se) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Se são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea e Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Cajuá

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.53$  ppm Se) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Se são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.53$  ppm Se) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Se são:

- mais elevados que a média nos tipos Floresta, Manguezal e Reflorestamento;
- semelhantes à média nos tipos Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Restinga, Pastagem e Área urbana.

Silício (Si)

O Si é um não-metal que ocorre na natureza nos estados de oxidação -4, +2 e +4. A crosta terrestre é composta na sua maior parte por silicatos, nos quais os metais são agregados em estruturas aluminossilicáticas. Então, o Si apresenta um efeito controlador do comportamento geoquímico da maioria dos elementos. Durante a diferenciação magmática, o Si se torna enriquecido em rochas ácidas de composições graníticas, as quais se formam nos estágios tardios de cristalização (Koljonen *et al*, 1992).

O silício é o mais abundante e, relativamente, o elemento mais eletropositivo da crosta terrestre. Entretanto, em certas condições específicas, este pode ser dissolvido e transportado, movendose principalmente em fases coloidais. Todos os minerais silicáticos são formados por uma unidade estrutural fundamental, o tetraedro (SiO<sub>4</sub>) (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Nos solos, silicatos amorfos aparentemente contribuem para processos de adsorção aniônica, e os íons silicatos e fosfatos competem por lugares em minerais formadores de partículas de solos (Mekaru & Uehara, 1972 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Tiller (1968) citado por Kabata-Pendias & Pendias (1992) tem mostrado que a presença de ácidos monossilícicos em solução faz aumentar a sorção de cátions de metais pesados (Co, Ni e Zn) pelas argilas.

Em geral, o Si é liberado rapidamente dos minerais para as soluções dos solos, em concentrações próximas do equilíbrio. A concentração de Si em soluções de solos e em águas de drenagem é altamente dependente de muitos fatores climáticos e do próprio solo. O fator pH tem um efeito especialmente marcante nas concentrações de Si em soluções, apesar da mobilidade do elemento não ser previsível somente com base em valores de pH (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Normalmente, o Si é mais móvel em solos alcalinos; entretanto, como Carlisle *et al* (1977) citado por Kabata-Pendias & Pendias (1992) têm descrito, o aumento do pH até o fator 9 diminui a concentração de Si em soluções. Um valor de pH próximo de 9,5 resulta num rápido aumento do teor de Si em soluções do solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Muitas interferências entre o Si e outros íons como P, AI, Ca e Fe podem ocorrer nos solos e modificar o comportamento do elemento. Por exemplo, em solos ácidos, os íons silicáticos e fosfáticos formam precipitados insolúveis que podem vir a fixar muitos outros cátions, como óxidos de Fe e AI, que têm uma marcada capacidade de sorver o Si dissolvido na forma H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Quantidades apreciáveis de matéria orgânica em solos saturados induzem uma alta mobilidade ao Si, aparentemente devido à redução de óxidos hidratados de Fe, que liberam ácido monossilícico adsorvido (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de silício (em ppm) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (700), no sol (900), nos meteoritos carbonosos (140.000), nas rochas crustais (270.000), na água do mar (1) e nos seres humanos (260).

O quartzo,  $\mathrm{SiO}_2$ , é o mineral mais resistente nos solos e é conhecido por ocorrer também na forma criptocristalina, a opala, a qual alguns pesquisadores atribuem uma origem biológica (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Carlisle *et al* (1977) citado por Kabata-Pendias & Pendias (1992) reportaram que as concentrações de Si solúvel (principalmente como  $\mathrm{H_4SiO_4}$ ) em soluções de solos variam de 1 a 200 ppm.

O silício não é encontrado livre na natureza, ocorrendo principalmente como óxidos (quartzo, quartzo-ametista, ágata, jaspe e opala) e silicatos (hornblendas, asbestos, feldspatos, micas e argilominerais) (Winter, 1998).

#### Fontes artificiais e uso

O Si, quando revestido com B, Ga, P ou As, é usado em transistores, células solares, retificadores e outros dispositivos eletrônicos. Os silicones são um importante material de silício, preparados pela hidrólise de um cloreto orgânico de silício, como o (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>. A sílica, na forma de areia, é o principal componente de vidros com excelentes propriedades mecânicas, ópticas, termais e elétricas. O Si também é usado em *chips* de computadores, em lubrificantes e para fazer concreto e implantes de silicone em aplicações médicas (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O silício é essencial às plantas superiores e talvez aos mamíferos. As diatomáceas, alguns protozoários, algumas esponjas e algumas plantas utilizam o SiO<sub>2</sub> como o principal material de suas estruturas corpóreas. O Si não é particularmente tóxico, mas quando finamente moído, pode causar danos aos pulmões. Exposições, em longo prazo, de silicatos em asbestos podem causar sérios problemas de saúde, como o câncer (Winter, 1998).

## SiO<sub>2</sub>

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o  $SiO_2$  ( $\bar{x}=43,88\%$ , equivalente a 205.007,36 ppm Si) (Tabela 101) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=43.88\%~SiO_2$ , equivalente a 205.007,36 ppm de Si) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de SiO<sub>2</sub> são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá;
- menores que a média no Terceiro Planalto.
   A comparação do valor médio no Estado do
   Paraná (x̄ = 43,88% SiO<sub>2</sub>, equivalente a 205.007,36
   ppm de Si) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de SiO<sub>2</sub> são:
  - mais elevados que a média nos Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico;

- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -Podzólico arenoso e Grupo 6 - Podzólico Norte;
- menores que a média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=43,88\%~SiO_2$ , equivalente a 205.007,36 ppm de Si) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de SiO<sub>2</sub> são:

- mais elevados que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento e Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Área urbana.

Sódio (Na)

O sódio, a exemplo dos outros metais alcalinos, ocorre na natureza no estado de oxidação + 1. Como o alumínio, o sódio forma silicatos e, nas rochas, é principalmente incorporado nos feldspatos. Durante a diferenciação magmática, a composição dos plagioclásios muda de cálcica para sódica. Como resultado, rochas máficas (pobres em sílica) contêm principalmente Ca e as félsicas contêm Na. Nas rochas alcalinas e carbonatíticas, o sódio também ocorre em anfibólios, piroxênios e outros minerais (Koljonen *et al.*, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de sódio (em ppm) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (20), no sol (40), nos meteoritos carbonosos (5.600), nas rochas crustais (23.000), na água do mar (11.050) e nos seres humanos (1.400).

O Na pode ser obtido a partir da eletrólise do NaCl e de minerais como thenardita ( $Na_2SO_4$ ), trona [ $Na_3H(CO_3)_2.2H_2O$ ] e mirabilita ( $Na_2SO_4.10H_2O$ ) (Branco, 1982).

Na crosta continental, o sódio é o sétimo elemento mais importante, depois do potássio. A abundância média do sódio é de 2,4% na crosta terrestre, de 2,0% nos gabros e de 2,5% nos granitos. Os plagioclásios ricos em Na são resistentes ao intemperismo e mesmo os sedimentos arenosos contêm alguma quantidade do elemento. O sódio dissolvido permanece na forma iônica e é removido para o mar, onde contribui para o aumento da salinidade da água. Quando esta evapora, as soluções ricas se enriquecem em sais e depósitos evaporíticos compostos principalmente de sal comum (NaCl) são formados. Sob o aspecto econômico, importantes depósitos de soda são formados através da evaporação em áreas continentais quentes. A água do mar e depósitos evaporíticos são as mais importantes fontes de sódio e de seus compostos salinos (Koljonen et al, 1992).

### Fontes artificiais e uso

O sódio é empregado como condimento alimentar através do sal de cozinha comum (NaCl). O metal sódio é usado na obtenção do chumbo tetraetila (PbEt<sub>4</sub>), um importante antidetonante para a gasolina. Entra na composição de diversos produtos comuns como a soda cáustica (NaOH) e a soda de padaria (bicarbonato de sódio, NaHCO<sub>3</sub>). É empregado na produção do sabão e do vidro, nas indústrias têxtil, petrolífera, química e metalúrgica (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O sódio é um elemento vital, essencial, não tóxico e que tem parte importante na regularização

do equilíbrio do sal e nas soluções celulares. A dieta humana deve conter uma quantidade considerável de sódio, pois é o principal cátion extracelular dos animais e é importante para as funções nervosas. Como nutriente, geralmente está disponível em grandes quantidades. Os sais de sódio, incluindo o NaCl, são relativamente inofensivos quando não ingeridos em excesso. Por esse motivo, a dieta das pessoas cardíacas e hipertensas deve ser balanceada de modo a não conter sódio em demasia (Winter, 1998).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 1.970 mg/dm³, nos ossos de 10.000 mg/kg, no fígado de 2.000 a 4.000 mg/kg, e nos músculos de 2.600 a 7.800 mg/kg. A quantidade média de Na numa pessoa de 70 kg é de 100 g e a ingestão média diária é de 2 a 15 g. A ingestão por seres humanos via oral de 12 g/kg de NaCl é tóxica e a de 3.000 mg/kg NaCl, ministrado via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

### Na<sub>2</sub>O

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o  $Na_2O$  ( $\bar{x}=0.06\%$ , equivalente a 445,15 ppm Na) (Tabela 102) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x = 0,06% Na<sub>2</sub>O, equivalente a 445,15 ppm Na) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Na<sub>2</sub>O são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea e Primeiro Planalto;
- semelhantes à média no Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.06\%~\mathrm{Na_2O}$ , equivalente a 445,15 ppm Na) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Na<sub>2</sub>O são:

- mais elevados que a média no Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 -Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.06\% \text{ Na}_2\text{O}$ , equivalente a 445,15

ppm Na) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Na<sub>2</sub>O são:

- mais elevados que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento e Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta e Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Soma de Bases Trocáveis (S)

As cargas negativas fornecidas pela Capacidade de Troca de Cátions (T) do solo são preenchidas por cátions (carga positiva). Entre eles, estão principalmente H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e outros de menor importância sob o ponto de vista agrícola.

A soma dos cátions cálcio, magnésio, sódio e potássio (cátions metálicos básicos) é denominada de Soma de Bases Trocáveis (simbolizada por S) e calculada da seguinte forma:

$$S = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + Na^{+}$$

Solos que apresentam baixos valores da Soma de Bases Trocáveis são solos que mostrarão problemas para a nutrição vegetal quanto a esses elementos, exigindo intervenção para a sua correção.

É também denominada de Soma das Bases Extraíveis.

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

O valor médio de S - Soma de Bases Trocáveis - é de 11,13 cmol<sub>c</sub>/dm³ (Tabela 103) nos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 11,13 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* 

(Tabela 23) mostra que os valores de S - Soma de Bases Trocáveis são:

- semelhantes à média no Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá;
- menores que a média na Planície litorânea e Primeiro Planalto.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 11,13 cmol<sub>c</sub>/dm³) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) mostra que os valores S - Soma de Bases Trocáveis são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 -Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 -Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 11,13 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 25) mostra que os valores S - Soma de Bases Trocáveis são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Reflorestamento.

Soma das Cargas Positivas Trocáveis **(T)** 

A soma de todas as cargas positivas trocáveis do solo relacionadas com os cátions mais abundantes - Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> e H<sup>+</sup> - é representada pelo símbolo T e utilizada para expressar a quantidade de cargas negativas do solo já ocupadas por cátions.

$$T = S + V\%$$

Refere-se à capacidade de troca de cátions correspondente à fração argila, calculada pela expressão T x 100% de argila.

A atividade alta (Ta) designa o valor igual ou superior a 27 cmol<sub>c</sub>/kg de argila e a atividade baixa (Tb), valor inferior a esse, sem correção para carbono.

Esse critério se aplica para distinguir classes de solos, exceto quando, por definição, somente solos de argila de atividade alta ou somente de argila de atividade baixa sejam compreendidos na classe em questão. Este critério não se aplica a solos de classes texturais areia ou areia frança.

Para essa distinção, é considerada a atividade das argilas no horizonte B, ou, na falta desse, no horizonte C. (EMBRAPA, 1999).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

O valor médio de T – Soma das Cargas Positivas Trocáveis nos solos (horizonte B) no território paranaense é de 9,82 cmol<sub>o</sub>/dm³ (Tabela 104).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 9.82 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$ ) com os valores médi-

os nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 23) mostra que os valores de T – Soma das Cargas Positivas Trocáveis são:

- semelhantes à média no Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=9.82~\text{cmol}_c/\text{dm}^3$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 24) mostra que os valores de T – Soma das Cargas Positivas Trocáveis são:

- mais elevados que a média nos Grupo 5 -Podzólico arenoso e Grupo 6 - Podzólico Norte:
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=9.82~\text{cmol}_{\text{c}}/\text{dm}^3$ ) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 25) mostra que os valores de T – Soma das Cargas Positivas Trocáveis são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Vegetação secundária, Reflorestamento e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Restinga,
   Pastagem e Área urbana.

Susceptibilidade magnética

A propriedade magnética mais significativa das rochas e dos solos é a susceptibilidade magnética (Dobrin, 1981). Ela atua como a densidade na interpretação gravimétrica (Telford et al, 1976) e pode ser definida como uma constante de proporcionalidade entre o campo magnético (H) e sua polarização, induzida por unidade de área (I) em um campo normal à superfície magnetizada. Para o vácuo e substâncias não-magnéticas, a susceptibilidade é igual a zero. Materiais magnéticos com susceptibilidade positiva são chamados de paramagnéticos. Um material paramagnético com alta susceptibilidade pode ser chamado de ferromagnético. Poucas substâncias, como sais de rocha e anidrita, apresentam susceptibilidade negativa e são chamadas de diamagnéticos. Os efeitos para e diamagnéticos podem ser observados somente na presença de um campo magnético externo (Dobrin, 1981).

Os minerais ferromagnéticos, particularmente a magnetita, são as principais fontes de anomalias magnéticas locais. Assim, têm sido realizadas inúmeras tentativas para estabelecer relações quantitativas entre a susceptibilidade da rocha ou solo e sua concentração de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Telford *et al*, 1976).

# Valores de referência e diferenciações do fundo magnético

O valor médio da susceptibilidade magnética nos solos (horizonte B) no território paranaense é de 12,90 (Tabela 105).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 12,90$ ) com os valores médios nos

compartimentos geológico-geomorfológicos (Tabela 20) mostra que os valores da susceptibilidade magnética são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 12,90$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 21) mostra que os valores da susceptibilidade magnética são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média nos Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 8 - Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 -Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=12,90$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 22) mostra que os valores da susceptibilidade magnética são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal e Restinga.

Tálio (TI)

O tálio é um metal pertencente à família do boro com aspecto semelhante ao chumbo, pois é cinza e muito maleável. Quando expostos ao ar, os átomos de tálio formam um óxido pesado, já quando expostos à água, formam hidróxidos (Winter, 1998). É um elemento claramente calcófilo dentro dos sistemas físico-químicos que contenham fases sulfetadas, além de também ter caráter litófilo. Isso demonstra o quão variáveis são as características geoquímicas deste metal (Rankama e Sahama, 1954).

Em ambientes geoquímicos, o tálio comumente ocorre em três estados de oxidação: +1, +2 e +3. O cátion TI+ é altamente compatível com K, Rb e muitos outros cátions (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O comportamento geoquímico do TI é semelhante ao do K, revelando grande afinidade com minerais micáceos e inibindo a energia de ativação do potássio liberado destes minerais (Franz & Carlson, 1987 citado por Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de tálio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,5), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (80), nas rochas crustais (530) e na água do mar (0,001). O mesmo autor mostra que os minerais de tálio são raros, incluindo: crookesita [(Cu,Tl,Ag) $_2$ Se], lorandita (TlAsS $_2$ ), pirita (por substiuições) e hutchinsonita [(Pb,Tl) $_2$ (Cu,Ag)As $_5$ S $_{10}$ ], além de também ocorrer associado a minerais de K, como a silvita e a polucita.

Rankama e Sahama (1954) mostram que nas rochas ígneas a abundância do tálio está entre 0,3 e 3 ppm, sendo que nas fases silicatadas dos meteoritos, a abundância é de 0,15 ppm e na troilita de 0,3 ppm. Além destes minerais raros, outros podem ser citados, como a urbaíta (TI<sub>4</sub>Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>As<sub>8</sub>S<sub>20</sub>) e a avicennita (TI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Porém, o tálio pode ser obtido a partir da metalurgia de Pb e Zn e da pirita (Branco, 1982).

Pode ser encontrado combinado como haletos, F-, Cl-, Br- e l- (ATSDR, 1999). Também é um componente bastante comum das plantas, entretanto, ignora-se sua concentração nas cinzas de carvão, apesar de alguns organismos marinhos concentrarem o tálio (Rankama e Sahama, 1954).

O ciclo geoquímico do tálio é pouco conhecido. Devido à baixa solubilidade do cloreto de tálio (TICI), é provável que este cátion se precipite, em grande parte, nos sedimentos de materiais hidrolisados. O baixo conteúdo de tálio existente na água do mar termina por se concentrar nos evaporitos marinhos. Muitas águas minerais contêm tálio, indicando origem juvenil (Rankama e Sahama, 1954).

Durante o intemperismo, o tálio é facilmente mobilizado e transportado junto com metais alcali-

nos. Entretanto, ele é fixado *in situ* mais freqüentemente por argilominerais e colóides de óxidos de Fe e Mn. O tálio é absorvido pela matéria orgânica especialmente em condições redutoras (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

#### Fontes artificiais e uso

O metal tálio não pode ser normalmente obtido em laboratório, apesar de sua boa disponibilidade comercial. Diversos usos para o elemento podem ser citados: o sulfato de tálio é amplamente usado na fabricação de rodenticidas e formicidas; a condutividade elétrica do sulfeto de tálio muda com a exposição a raios infravermelhos, ocasionando no seu uso para fotocélulas; cristais de iodeto-brometo de tálio são usados como detectores infravermelhos; é usado juntamente com S (ou Se) e As para produzir vidros de baixa temperatura que se tornam fluidos a temperaturas entre 125°C e 150°C (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O tálio não apresenta função biológica conhecida, é um composto extremamente tóxico, seus efeitos são cumulativos e pode ser absorvido através da pele. O envenenamento pelo metal pode perdurar por vários dias, afetando o sistema nervoso. Assim como o elemento, todos os compostos de tálio devem ser evitados, pois são extremamente tóxicos, têm efeitos cumulativos, também são absorvidos pela pele, sendo ainda considerados teratogênicos (Winter, 1998).

O tálio entra no meio ambiente através da queima de carvão, no qual é um elemento-traço. Ele permanece no ar, na água e no solo por muito tempo e não é facilmente destruído. Alguns compostos de tálio são removidos da atmosfera durante as chuvas e as nevascas. É absorvido pelas plantas e entra facilmente na cadeia trófica, com efeito de biomagnificação também em peixes e moluscos. Estudos em pessoas que ingeriram grandes quantidades de tálio num curto período de tempo demonstraram a ocorrência de vômitos, diarréias, perdas temporárias de cabelo, além de efeitos no sistema nervoso central, pulmões, coração, fígado e rins (ATSDR, 1999).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o tálio ( $\bar{x}=0.40$  ppm) (Tabela 106) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.40$  ppm TI) com os valores médios

nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de TI são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.40$  ppm TI) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de TI são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico

- Norte, Grupo 9 Litólico bom e Grupo 11 Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0,40$  ppm TI) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de TI são:

- mais elevados que a média nos tipos Reflorestamento e Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Restinga, Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Manguezal e Pastagem.

Tântalo (Ta)

O Ta apresenta um comportamento geoquímico e uma distribuição nas rochas muito semelhante ao do Nb, alcançando as concentrações mais altas em rochas magmáticas (2 a 4 ppm Ta) e em sedimentos argilosos (1 a 2 ppm Ta). Durante o intemperismo tem sido observado que o Ta é menos móvel que o Nb, devido a sua baixa solubilidade e a sua estabilidade com complexos orgânicos. Com isso, a taxa Nb/Ta varia de acordo com as condições ambientais (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

É um elemento metálico que ocorre na natureza nos estados de oxidação +3, +4 e +5. Além da associação com Nb, ocorre também nas estruturas de minerais de Ti, Y e lantanídeos (ou ETR). O tântalo é enriquecido nos últimos estágios pegmatíticos de diferenciação magmática, onde forma seus minerais comuns (Koljonen *et al.*, 1992).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de tântalo (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,08), nos meteoritos carbonosos (20), nas rochas crustais (1.700) e na água do mar (0,002). Segundo Koljonen *et al* (1992), sua abundância média na crosta é de 1,8 ppm, nos gabros de 1,0 ppm, em granitos de 2,0 ppm e em xistos de 1,5 ppm.

O Ta pode ser obtido principalmente da tantalita  $[(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6]$ , além de minerais como microlita (niobotantalato de Na e Ca), euxenita, manganotantalita (tantalita com mais Mn que Fe), pirocloro, tapiolita e samarskita (Branco, 1982).

## Fontes artificiais e uso

O tântalo apresenta inúmeros usos importantes, dentre os quais a fabricação de aços com propriedades especiais como alto ponto de fusão, alta resistência e alta ductibilidade; esse tipo de aço é usado na manufatura de aeronaves e mísseis e, devido a este ser inerte, também é útil nas indústrias químicas e nucleares. É amplamente utilizado para uso cirúrgico, em suturas e em placas de reparo craniano. Também é usado na indústria eletrônica, na fabricação de capacitores. O óxido de tânta-

lo é usado na produção de vidros especiais com altos índices de refração para usos em lentes de câmeras (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Ta não apresenta papel biológico conhecido, apesar de alguns compostos de Ta causarem tumores. A poeira do metal apresenta risco de fogo e explosão (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o tântalo ( $\bar{x}=2,46$  ppm) (Tabela 107) pode ser considerado como um constituinte normal a abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 2,46 \text{ ppm Ta}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Ta são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea e Segundo Planalto;
- menores que a média no Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=2,46$  ppm Ta) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Ta são:

- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=2,46$  ppm Ta) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Ta são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.



Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o térbio pertence ao subgrupo dos metais pesados dos ETR, com a peculiaridade de serem metais menos básicos e menos solúveis.

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de térbio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,5), no sol (0,1), nos meteoritos carbonosos (40), nas rochas crustais (940) e na água do mar (0,00014).

O Tb tem como fontes de obtenção a monazita, o xenotímio e a euxenita, além de minerais de Dy, Eu e Gd (Branco, 1982).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Tb, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (0,5 - 1,2); nas intermediárias, dioritos e sienitos (1,1 - 2,8); nas ácidas, granitos e gnaisses (1 - 2,5); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (1 - 1,2); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (0,9 - 1,1); nos folhelhos (1); nos arenitos (1,6 - 2) e nos calcários e dolomitos (0,2 - 0,4).

#### Fontes artificiais e uso

O borato de Tb e Na é usado como material para *lasers*. O elemento é usado em ligas e para revestir cristais de fluoreto de Ca, tungstato de Ca e molibdato de Sr utilizados em dispositivos eletrônicos, além de ser usado juntamente com o ZrO<sub>2</sub>, como um cristal estabilizador de células combustíveis que operam a altas temperaturas. O óxido de térbio tem potencial para ser um ativador de fósforo verde para tubos de televisores coloridos (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O Tb não apresenta papel biológico conhecido. Todos os compostos de térbio são considera-

dos altamente tóxicos, sendo irritantes da pele e dos olhos. A poeira do metal apresenta riscos de fogo e explosão (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o térbio ( $\bar{x}=0.99$  ppm) (Tabela 108) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.99 \text{ ppm Tb}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Tb são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.99$  ppm Tb) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Tb são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 5 Podzólico arenoso, Grupo 6 Podzólico Norte e Grupo 11 Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 0,99 ppm Tb) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Tb são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária, Reflorestamento,
   Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



O titânio ocorre na natureza nos estados de oxidação +2, +3 e +4. Nas rochas, está presente na forma de esfeno, ilmenita e rutilo e nos minerais máficos, onde pode substituir o Fe e o Al. Micas, anfibólios e piroxênios podem conter titânio. Rochas máficas contêm mais titânio do que as félsicas. A maior parte do titânio é removido da fusão silicatada nos estágios iniciais de diferenciação magmática, quando cristalizam as rochas gabróicas (Koljonen *et al.*, 1992).

Durante os processos magmáticos, o  ${\rm Ti}^{4+}$  é predominantemente particionado em óxidos de Fe-Ti e Fe, como ilmenita e magnetita, ou em uma ou mais fases polimorfas de  ${\rm TiO}_2$ , como rutilo, anatásio e brookita. A compatibilidade do Ti nos primeiros estágios de fracionamento resulta no seu enriquecimento em rochas básicas ( $> 1\% {\rm TiO}_2$ ) e ultrabásicas ( $> 2\% {\rm TiO}_2$ ) relativamente às ácidas, com cerca de 0,2%  ${\rm TiO}_2$  (BGS, 1991). Em basaltos, minerais de ilmenita com granulação fina, titano-magnetita e rutilo podem constituir importantes minerais de Ti, enquanto que nos granitos, o esfeno é o maior portador do elemento (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991).

O Ti é relativamente imóvel durante o metamorfismo progressivo (Nicollet & Adriambololona, 1980 citado por BGS, 1991). Entretanto, este pode ser mobilizado e enriquecido em anfibólios durante retrometamorfismo da fácies granulito para a anfibolito (Beach & Tarney, 1978 citado por BGS, 1991). Em rochas sedimentares, a concentração de TiO<sub>2</sub> é determinada pela abundância de óxidos detríticos, argilominerais e fases diagenéticas como o anatásio (Correns, 1978 citado por BGS, 1991). Conseqüentemente, o conteúdo de TiO<sub>2</sub> em carbonatos e quartzitos (<0,25%) é geralmente menor que em folhelhos e grauvacas (>0,5%) (BGS, 1991).

O titânio, quando puro, é um metal branco e brilhante, com uma densidade baixa, boa resistência mecânica e uma excelente resistência à corrosão. O asterismo, propriedade óptica de safiras e rubis, se deve à presença de TiO<sub>2</sub> na estrutura cristalina (Winter, 1998).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de titânio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (3.000), no sol (4.000), nos meteoritos carbonosos (550.000), nas rochas crustais (6.600.000) e na água do mar (1).

O titânio pode ser obtido principalmente do rutilo e da ilmenita, além da loparita, perovskita (Ca-TiO<sub>2</sub>) e esfeno (Branco, 1982).

Com uma abundância média de 0,4%, o Ti é o oitavo elemento mais comum na crosta terrestre, depois do Mg. A abundância média do titânio nos gabros é de 1,0% e nos granitos é de 0,3%. Mine-

rais de titânio são resistentes ao intemperismo e podem se acumular nas areias negras (concentrações naturais de minerais escuros e de alta densidade), que são algumas vezes ricas o bastante para serem explotadas economicamente. Apesar dos minerais máficos se intemperizarem facilmente, os compostos de titânio são quase insolúveis. O titânio dissolvido precipita-se rapidamente e é enriquecido no próprio local de intemperização, *p.ex.* em solos ricos em óxidos secundários de Fe e Al (lateritas), formados sob clima tropical (Koljonen *et al.*, 1992)

### Fontes artificiais e uso

O titânio é um agente ligante com Al, Mo, Mn, Fe e outros metais. Ligas de titânio são usadas na indústria aeroespacial onde peso reduzido, resistência e capacidade de resistir a elevadas temperaturas são fundamentais. O titânio é tão forte quanto o aço, mas é 45% mais leve e 60% mais pesado que o AI, porém duas vezes mais resistente. Apresenta uso potencial em plantas de dessalinização e conversão da água do mar em água potável. Apresenta muita resistência à água do mar e por isso é utilizado em partes expostas de navios. O óxido de titânio puro é relativamente transparente, com alto índice de refração e uma dispersão ótica maior que do diamante. O pigmento de óxido de titânio é responsável pela major aplicação desse elemento, visto ser um excelente refletor de radiações infravermelhas. Na ortopedia, o titânio é utilizado na confecção de próteses (Winter, 1998).

## Toxidez e a importância na nutrição

O titânio não é tóxico, mas é suspeito de ser carcinogênico. Não tem papel biológico conhecido. Cloretos como TiCl<sub>3</sub> e TiCl<sub>4</sub> devem ser considerados como corrosivos. O titânio tem a tendência de se acumular em tecidos ricos em Si (Winter, 1998).

Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,054 mg/dm³, no fígado de 1,2 a 4,7 mg/kg, nos músculos de 0,9 a 2,2 mg/kg. A quantidade média de Ti numa pessoa de 70 kg é de 20 mg e a ingestão média diária é de 0,8 mg. O Ti mostra baixa toxicidade como metal, na forma de óxido (TiO₂) e de sais inorgânicos de Ti⁴+ (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o titânio ( $\bar{x} = 15.726,47$  ppm) (Tabela 109) pode ser considerado como um constituinte abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 15.726,47$  ppm Ti) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Ti são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 15.726,47$  ppm Ti) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Ti são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico:
- semelhantes à média no Grupo 8 Litólico;

 menores que a média nos Grupo 1 - Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=15.726,47~\text{ppm}$  Ti) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Ti são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento, Pastagem e Área urbana.



O tório é um metal radioativo que ocorre na natureza nos estados de oxidação +2, +3 e +4. Na maioria das vezes, ocorre nos minerais em fosfatos, óxidos e silicatos contendo U, Y, Zr e lantanídeos (Koljonen *et al*, 1992).

É um elemento geralmente tetravalente quando forma compostos, e apresenta grande parentesco geoquímico com Ti, Zr, Hf e U. Pertence ao grupo dos Actinídeos e apresenta um forte caráter litófilo, pois está concentrado de maneira notável na litosfera, em particular nas partes superiores desta. É um elemento com tempo de meia-vida de 1,389.10<sup>10</sup> anos, sendo que a desintegração de seu único isótopo (Th<sup>232</sup>) resulta num isótopo de chumbo (Pb<sup>208</sup>), razão pela qual o Pb se acumula em minerais de Th (Rankama e Sahama, 1954).

Geoquimicamente, o U e o Th são coerentes. Ambos existem nos estados de oxidação +4 e +6 na maioria dos ambientes geológicos. Eles podem substituir os ETR em alguns minerais e são conhecidos por suas associações com apatita e esfeno. O Th<sup>4+</sup> é facilmente solúvel e rapidamente adsorvido ou precipitado em sedimentos de materiais hidrolisados. A distribuição de U e Th na litosfera é fortemente controlada pelos estados de oxidação e pelo sistema Eh-pH (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O tório é lentamente atacado pela água, mas não se dissolve na maioria dos ácidos, exceto no muriático ou clorídrico (HCI) (Winter, 1998).

A gamaespectrometria é o registro do espectro de energia das radiações gama, provenientes de radionuclídeos naturais e/ou artificiais, contidos em solos ou rochas. Os espectrômetros, ao detectarem a radiação gama, transformam a energia do quanta em sinais elétricos, ou seja, em pulsos de voltagem com amplitudes proporcionais à energia gama do quanta. Assim, a radioatividade de solos e rochas é determinada pela detecção de raios gama. A radiação cósmica é uma componente significativa da radiação natural e sua interação com a atmosfera resulta em radiações gama, que podem ser detectadas na superfície terrestre. É necessário monitorar e filtrar a janela das radiações gama acima de 3.000 kev, de forma a não interferir nas medidas efetuadas na amostra problema. As principais fontes de radiação dos solos e rochas são o potássio, o urânio e o tório.

A espectrometria do tório é baseada na detecção do isótopo radioativo <sup>208</sup>TI, energia de 2615 keV, produto da série de desintegração do <sup>232</sup>Th, sendo os resultados expressos em ppm de eTh (Th equivalente) (com. pessoal Francisco Ferreira, 2004).

## Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de tório (em ppb) em diversos sistemas é a se-

guinte: no universo (0,4), no sol (0,3), nos meteoritos carbonosos (40), nas rochas crustais (6.000) e na água do mar (0,00004).

Os minerais mais importantes são: esfeno (1 - 1.000 ppm Th), apatita (50 - 250 ppm Th), zircão (100 - 100.000 ppm Th) e monazita (acima de 1.000 ppm até vários pontos percentuais Th). Durante a diferenciação magmática, o Th acompanha o U e é enriquecido nos últimos estágios, em granitos, pegmatitos e formações hidrotermais. A abundância média de tório é de 10 ppm na crosta, de 2,2 ppm nos gabros, de 15 ppm nos granitos e de 12 ppm nos xistos. A razão Th/U é de 4 na crosta, de 1 a 5 nos gabros e de 3 a 7 nos granitos (Koljonen *et al.* 1992).

O Th é obtido principalmente da monazita, além da torita (ThSiO<sub>4</sub>), euxenita e do processamento de urânio (Branco, 1982).

Devido à sua relativa imobilidade no intemperismo, o tório se concentra nos sedimentos residuais (*p.ex.* nas lateritas, com até 50 ppm) de climas tropicais. Muitos minerais de tório e outros ricos em tório são resistentes ao intemperismo, razão pela qual se concentram como minerais pesados em areias. Quando depósitos arenosos são lavrados para obtenção de Sn, lantanídeos e/ou Zr, o Th é obtido como principal constituinte ou como elemento secundário (Koljonen *et al*, 1992). Segundo a ATSDR (1999), pequenas quantidades de tório estão presentes em rochas, solos, água, plantas e animais, com um conteúdo médio nos solos de 6 ppm.

#### Fontes artificiais e uso

O tório é uma fonte de energia nuclear e há provavelmente mais energia para uso proveniente deste elemento do que para uso de urânio e combustíveis fósseis. Grande parte do calor interno terrestre tem sido atribuído ao decaimento radioativo do tório e do urânio. Vários outros usos para o elemento podem ser citados, como: formação de ligas com Mg, dando grande força e resistência à quebra a altas temperaturas; o óxido de tório é usado no controle do tamanho dos grãos de W, usado para lâmpadas elétricas e na fabricação de cadinhos de laboratório de altas temperaturas; vidros contendo óxido de tório apresentam altos índices de refração e baixos de dispersão; além destes, o óxido também pode ser usado como catalisador na conversão de amônia na produção de ácido nítrico, cracking de petróleo e ácido sulfúrico (Winter, 1998).

Segundo a ATSDR (1999), o tório presente nos solos pode ser lixiviado para rios e lagos, além de que a queima de carvão, a mineração do elemento e a fabricação de seus produtos podem liberar pequenas quantidades deste no ar e no meio ambiente.

## Toxidez e a importância na nutrição

O tório não ocorre em quantidades significantes na biosfera e normalmente não apresenta riscos. Entretanto, mesmo pequenas quantidades podem causar dermatites e grandes quantidades câncer (Winter, 1998). Estudos em trabalhadores que manuseiam o tório em mineração mostram que a inalação regular de altos níveis de poeira de tório resulta em grandes chances de adquirir doenças dos pulmões. Doenças do fígado e efeitos no sangue foram identificados em pessoas que tomaram injeções de *thorotrast* entre os anos de 1928 e 1955, quando esse composto de tório foi injetado em seres humanos como contrastante radiográfico (ATSDR, 1999).

## Th

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o tório ( $\bar{x}=13,30$  ppm) (Tabela 110) pode ser considerado como um constituinte normal a abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 13,30 \text{ ppm Th}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Th são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=13,30$  ppm Th) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Th são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 -Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 9 - Litólico bom;
- menores que a média nos Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 7 -Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 10 -Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=13,30$  ppm Th) com os valores médios

nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Th são:

- mais elevados que a média no tipo Reflorestamento;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.

## eTh

## Valores de referência e diferenciações do fundo radiométrico

O valor médio de eTh determinados por gamaespectrometria nos solos (horizonte B) no território paranaense é de 8,96 ppm (Tabela 111).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x}=8,96$  ppm eTh) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 20) mostra que os valores de eTh por gamaespectrometria são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 8.96$  ppm eTh) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 21) mostra que os valores de eTh por gamaespectrometria são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 -Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 -Orgânico;
- menores que a média nos Grupo 4 -Latossolo textura média, Grupo 7 -Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 11 -Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 8,96$  ppm eTh) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 22) mostra que os valores de eTh por gamaespectrometria são:

- mais elevados que a média nos tipos Reflorestamento e Área urbana;
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Pastagem.



Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), o túlio pertence ao subgrupo dos metais pesados dos ETR, com a peculiaridade de serem metais menos básicos e menos solúveis.

O túlio é o menos abundante dos elementos terras raras, e é tão raro quanto o Au, a Ag e o Cd (Winter, 1998).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de túlio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,1), no sol (0,2), nos meteoritos carbonosos (30), nas rochas crustais (450) e na água do mar (0,0002).

As principais fontes de obtenção de Tm são os minerais de monazita e bastnäsita (Branco, 1982).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992), os seguintes valores de Tm, em ppm, são comumente encontrados em alguns tipos de rochas, como: nas máficas, basaltos e gabros (0,2 - 0,6); nas intermediárias, dioritos e sienitos (0,6); nas ácidas, granitos e gnaisses (0,3 - 0,7); nas vulcânicas ácidas, riolitos, traquitos e dacitos (0,5 - 0,7); nas sedimentares compostas por sedimentos argilosos (0,2 - 0,6); nos folhelhos (0,6); nos arenitos (0,3) e nos calcários e dolomitos (0,04 - 0,16).

### Fontes artificiais e uso

O <sup>169</sup>Tm bombardeado numa reação nuclear pode ser usado como fonte de radiação em equipamentos portáteis de raios-X. O elemento apresenta um possível uso em materiais magnéticos de cerâmica, utilizados em equipamentos de microondas. O metal é usado em ligas (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O Tm não apresenta papel biológico conhecido, apesar de poder estimular o metabolismo. To-

dos os compostos de túlio são considerados altamente tóxicos. A poeira do metal apresenta riscos de fogo e explosão (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o túlio ( $\bar{x}=0.53$  ppm) (Tabela 112) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 0.53$  ppm Tm) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Tm são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- semelhantes à média no Segundo Planalto;
- menores que a média na Planície litorânea,
   Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.53$  ppm Tm) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Tm são:

- mais elevados que a média no Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte;
- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 -Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=0.53$  ppm Tm) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Tm são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga e Pastagem.



O tungstênio (também conhecido como wolfrâmio) ocorre na natureza nos estados de oxidação +2, +3, +4, +5 e +6. Nas rochas, está presente principalmente como tungstatos de Fe, Mn e Ca e, desses, a wolframita [série mineral (Fe,Mn)WO<sub>4</sub>] e a scheelita são os minérios de tungstênio mais comuns e mais importantes. Forma com a sílica vários compostos raros, e seu teor nos silicatos é baixo. As variações no conteúdo entre os diferentes tipos de rocha são pequenas. Durante a diferenciação magmática, o tungstênio é geralmente enriquecido na crosta superior e nos diferenciados tardios (Koljonen *et al*, 1992).

O tungstênio é um metal cinza-aço a cinza claro. O tungstênio oxida-se quando exposto ao ar e deve ser protegido de temperaturas elevadas. Tem o ponto de fusão mais alto entre todos os metais e acima de 1650°C apresenta a mais elevada resistência à tensão. Tem uma excelente resistência a corrosão sendo atacado levemente pela maioria dos ácidos minerais (Winter, 1998).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de tungstênio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,5), no sol (4), nos meteoritos carbonosos (120), nas rochas crustais (1.100) e na água do mar (0,12).

O tungstênio pode ser obtido de minerais como scheelita, wolframita, ferberita (FeWO<sub>4</sub>) e hübnerita (MnWO<sub>4</sub>) (Branco, 1982).

A abundância média é de 1,3 ppm W na crosta terrestre, de 0,6 ppm nos gabros, de 1,5 ppm nos granitos e de 1,8 ppm nos xistos. Minerais de tungstênio são resistentes ao intemperismo e são enriquecidos em sedimentos arenosos junto a outros minerais densos. O tungstênio dissolvido é precipitado com Fe e/ou Ca, ou forma colóides que são sorvidos por argilas e hidróxidos de Fe. Minérios de tungstênio são associados principalmente a granitos, pegmatitos, alterações hidrotermais e a depósitos de escarnitos encontrados nos contatos entre rochas ígneas plutônicas e sedimentares calcárias. Minérios de Mo e Sn freqüentemente contêm tungstênio (Koljonen et al, 1992).

## Fontes artificiais e uso

O tungstênio é utilizado em conexões metalvidro, visto que sua expansão térmica é parecida com a do vidro. É também amplamente utilizado (puro ou em ligas) em filamentos de lâmpadas incandescentes e fluorescentes, em tubos de vídeo para televisão, em equipamentos de raios-X, em contatos elétricos de distribuidores de corrente em motores, em elementos de fornos elétricos, em peças de mísseis, na indústria química e em curtimento de cou-

ros. O carbeto de tungstênio é um metal importante nas ferramentas de perfuração de alta velocidade para a indústria da mineração e do petróleo. O sulfeto de tungstênio é um lubrificante seco para altas temperaturas, estável até 500°C (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O tungstênio não tem papel biológico conhecido, é levemente tóxico, mas todos os seus compostos devem ser considerados como extremamente tóxicos. Em seres humanos, os teores médios no sangue são de 0,001 mg/dm³ e nos ossos de 0,00025 mg/kg. A quantidade média de tungstênio numa pessoa de 70 kg é de aproximadamente 0,02 mg e a ingestão média diária é de 0,001 a 0,015 mg. A ingestão de W metálico por ratos, na dosagem de 2.000 mg/kg, é considerada como letal (Winter, 1998).

Os compostos de tungstênio têm causado problemas na respiração e mudanças de comportamento em alguns animais submetidos a grandes doses destes compostos. Entretanto, é quase impossível a exposição a quantidades de W, no ar, na comida ou na água, suficientemente grandes para causar efeitos similares aos seres humanos. O tungstênio não é considerado como sendo um elemento carcinogênico (ATSDR, 1999).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o tungstênio ( $\bar{x}=1,57$  ppm) (Tabela 113) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,57 \text{ ppm W}$ ) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de W são:

- mais elevados que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média no Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 1,57 \text{ ppm W}$ ) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de W são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 -Sedimentar eutrófico;

 menores que a média nos Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=1,57$  ppm W) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de W são:

- mais elevados que a média nos tipos Floresta, Manguezal, Reflorestamento e Área urbana:
- semelhantes à média nos tipos Restinga, Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média no tipo Pastagem.



O urânio é um elemento radioativo do grupo dos Actinídeos, ocorrendo na natureza formando três isótopos semi-estáveis, cada um com propriedades radioativas particulares: <sup>234</sup>U, <sup>235</sup>U e <sup>238</sup>U (Rankama & Sahama, 1954). Nos magmas, este íon de alta carga (U<sup>4+</sup>) e raio 0,89 Å, apresenta comportamento incompatível, concentrando-se nos últimos estágios de diferenciação magmática, comumente em minerais acessórios como zircão e allanita (BGS, 1991).

O urânio é geralmente mais solúvel em águas oxidantes, alcalinas e ricas em íons carbonato ( ${\rm CO_3}^{2-}$ ) do que em condições ácidas e redutoras. A espécie mais solúvel (mais móvel) de urânio é o cátion uranila ( ${\rm UO_2}^{2+}$ ), no qual o urânio está no seu maior estado de oxidação: 6+. A redução ao estado 4+, ocasionada por condições ácidas e baixos níveis de Eh, produz  ${\rm UO_2}$  (baixa solubilidade) e misturas de óxidos como  ${\rm U_3O_8}$ . Na presença de  ${\rm CO_2}$  dissolvido, a solubilidade do urânio é aumentada, com a formação de um complexo estável, o carbonato de uranila  ${\rm [UO_2(CO_3)_2^{2-}]}$ . Entretanto, o urânio tende a formar fortes associações com matéria orgânica, formando complexos fortes com fosfatos dissolvidos (BGS, 1991).

Geoquimicamente, o U e o Th são coerentes. Ambos existem nos estados de oxidação +4 e +6 na maioria dos ambientes geológicos. Eles podem substituir os ETR em alguns minerais e são conhecidos por suas associações com apatita e esfeno. Durante o intemperismo, o U forma complexos principalmente orgânicos, facilmente solúveis e móveis. Em condições áridas, entretanto, forma complexos relativamente estáveis (p.ex. óxidos, carbonatos, fosfatos, vanadatos e arsenatos). A distribuição de U e Th na litosfera é altamente controlada pelos estados de oxidação e pelo sistema Eh-pH (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Segundo Drever (1988) citado por BGS (1991), outras espécies ocorrem nos sistemas naturais, incluindo  $UO_2^+$  e  $UO_2^+$ . O mesmo autor refere que a solubilidade do urânio é também nitidamente reduzida na presença de vanádio dissolvido, desde que a complexação com vanadato forme o mineral insolúvel carnotita  $[K(UO_2)_2(VO_4)_2.3H_2O]$ , a qual ocorre como cimento em alguns arenitos uraníferos.

A gamaespectrometria é o registro do espectro de energia das radiações gama, provenientes de radionuclídeos naturais e/ou artificiais, contidos em solos ou rochas. Os espectrômetros, ao detectarem a radiação gama, transformam a energia do quanta em sinais elétricos, ou seja, em pulsos de voltagem com amplitudes proporcionais à energia gama do quanta. Assim, a radioatividade de solos e rochas é determinada pela detecção de raios gama. A radiação cósmica é uma componente significativa da radiação natural e sua interação com a atmosfera resulta em radiações gama que podem ser detecta-

das na superfície terrestre. É necessário monitorar e filtrar a janela das radiações gama acima de 3.000 kev, de forma a não interferir nas medidas efetuadas na amostra problema. As principais fontes de radiação dos solos e rochas são o potássio, o urânio e o tório.

A espectrometria do urânio é baseada na detecção dos raios gama provenientes do isótopo radioativo <sup>214</sup>Bi, energia de 1764 keV, produto da série de desintegração do <sup>238</sup>U, sendo os resultados expressos em ppm de eU (U equivalente) (com. pessoal Francisco Ferreira, 2004).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de urânio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (0,2), no sol (1), nos meteoritos carbonosos (10), nas rochas crustais (1.800), na água do mar (3,3) e nos seres humanos (1,0). Koljonen *et al.* (1992) mostram que a abundância média de U na crosta terrestre é de 2,8 ppm, nos gabros é de 0,5 ppm e nos granitos de 4 ppm.

O urânio pode ser obtido de minerais como pechblenda ( $UO_2$  amorfo), uraninita, torbernita [ $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2.10H_2O$ ], zeunerita [ $Cu(UO_2)_2(AsO_4)_2.14H_2O$ ], metatorbernita [ $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2.8H_2O$ ], autunita [ $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2.11H_2O$ ], davidita (óxido de Fe, Ti e U), betafita (tântalo-niobato de Ca, Na e U do grupo do pirocloro), kasolita [ $Pb(UO_2)SiO_4.H_2O$ ], tyuyamunita [ $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2.6H_2O$ ], carnotita, coffinita [ $U(SiO_4)_{1.X}(OH)_{4X}$ ], euxenita, pirocloro e samarskita (Branco, 1982).

Devido ao caráter incompatível do urânio, os granitos são mais ricos neste elemento comparativamente às rochas básicas. Concentrações secundárias de urânio podem ocorrer como resultado de atividades intempéricas e/ou hidrotermais associadas com embasamento de vulcânicas ácidas e intrusivas (BGS, 1991). O decréscimo de U e de outros elementos litófilos de raio grande (Cs, K, Rb e Th) tem sido amplamente reportado em metamorfismos do fácies granulito (Heier, 1973 citado por BGS, 1991).

Em rochas sedimentares silicosas não-mineralizadas, os níveis médios de U são geralmente mais baixos (quartzitos com 0,5 a 1,5 ppm; grauvacas com 2 ppm; e arcóseos com 1,5 ppm) que nos sedimentos argilosos (3 - 4 ppm), sendo que, particularmente, ocorrem altas concentrações em folhelhos negros ricos em matéria orgânica (6 - 1.000 ppm) e em sedimentos fosfáticos (50 - 300 ppm). Então, os níveis de urânio tendem a ser mais altos nos sedimentos lacustres do que nos sedimentos fluviais e marinhos (BGS, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

De acordo com Winter (1998), vários usos para o urânio podem ser citados: combustível nuclear, conversão em plutônio em reatores de produção, combustível nuclear para geração de energia elétrica, síntese de isótopos, explosivos nucleares, alvos de raios-X para produção de raios-X de alta energia e química analítica (acetato de urânio).

### Toxidez e a importância na nutrição

O urânio não ocorre em quantidades significantes na biosfera e normalmente não deveria apresentar riscos. Entretanto, ele é encontrado em pequenas quantidades em algumas áreas dentro da biosfera, como resultado de bombas atômicas e de vazamentos radioativos de usinas nucleares. Devido ao seu alto potencial radioativo, o urânio e seus compostos devem ser manuseados somente por profissionais treinados em instituições apropriadas. Seus compostos podem causar sérios problemas nos rins, além de serem considerados fortemente carcinogênicos (Winter, 1998; ATSDR, 1999).

U

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o urânio ( $\bar{x}=3,02$  ppm) (Tabela 114) pode ser considerado como um constituinte carente dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x = 3,02 ppm U) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de U são:

- mais elevados que a média no Segundo Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x̄ = 3,02 ppm U) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de U são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 -Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 3,02 ppm U) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de U são:

- mais elevados que a média no tipo Reflorestamento:
- semelhantes à média nos tipos Floresta, Restinga, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal e Pastagem.

eU

## Valores de referência e diferenciações do fundo radiométrico

A média aritmética dos valores de eU determinados por gamaespectrometria nos solos (horizonte B) no território paranaense é de 12,90 ppm eU (Tabela 115).

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x̄ = 12,90 ppm eU) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 20) mostra que os valores de eU por gamaespectrometria são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea, Segundo Planalto, Terceiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 12,90 ppm eU) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 21) mostra que os valores de eU por gamaespectrometria são:

- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=12,90$  ppm eU) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 22) mostra que os valores de eU por gamaespectrometria são:

 semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica e Área urbana.



O vanádio é um elemento metálico que, quando puro, é cinza-claro, maleável e dúctil. Tem boa resistência à corrosão por álcalis, ácidos sulfúrico e clorídrico e águas marinhas (Winter, 1998).

Ocorre na natureza nos estados de oxidação +2, +3, +4, e +5. Nas rochas, substitui o Fe e está presente em óxidos, piroxênios, anfibólios e micas. É separado da fusão silicática no estágio inicial de cristalização quando se diferenciam as rochas máficas. Minerais máficos contendo vanádio intemperizam-se facilmente e o elemento dissolvido é removido da solução principalmente em sedimentos ricos em matéria orgânica. Como o urânio se comporta de maneira similar em ambientes redutores, estes dois elementos ocorrem juntos, enriquecidos em sedimentos ricos em matéria orgânica (Koljonen *et al*, 1992).

O íon V<sup>3+</sup> apresenta um raio quase idêntico ao do Fe<sup>3+</sup>. Devido a esta razão, o V é frequentemente encontrado substituindo o Fe na magnetita e nos silicatos ferromagnesianos formados durante processos magmáticos primários (Curtis, 1964 citado por BGS, 1991). As rochas básicas são tipicamente enriquecidas em vanádio relativamente às ácidas e intermediárias, enquanto que magmas primitivos, incluindo rochas cálcio-alcalinas, alcalinas e toleiíticas, apresentam concentrações similares entre si do elemento (Taylor et al, 1969 citado por BGS, 1991). Em rochas ultrabásicas, o conteúdo de V geralmente reflete a abundância de minerais como óxidos de Fe-Ti-Cr e piroxênios. O vanádio é altamente imóvel durante o metamorfismo conforme Condie (1976), Eade & Fahrig (1973), Nicollet & Adriambololona (1980) citados por BGS (1991).

O conteúdo de V em rochas sedimentares reflete a abundância de óxidos de Fe detríticos, argilominerais, óxidos hidratados de Fe e Mn e matéria orgânica. Para o vanádio, o regime oxidação-redução é importante: ele permanece móvel nas condições mais oxidantes possíveis, estando sujeito à precipitação justamente acima do limiar sulfato-sulfeto, dentro de uma taxa de pH de 5 a 8 (Krauskopf, 1956; Brookins, 1988 citado por BGS, 1991).

## Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de vanádio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (1.000), no sol (400), nos meteoritos carbonosos (62.000), nas rochas crustais (190.000), na água do mar (1,5) e nos seres humanos (30).

O vanádio tem como fontes de obtenção os minerais carnotita, roscoelita  $[K(V,AI,Mg)_3Si_3O_{10}(OH)_2]$ , ferghanita  $[(UO_2)_3(VO_4)_2.6H_2O]$ , vanadinita  $[Pb_5(VO_4)_3CI]$ , descloizita  $[Pb(Zn,Cu)VO_4(OH)]$ , patronita  $(VS_4)$ , sengierita  $[Cu(UO_2)_2(VO_4)_2.9H_2O]$ , coulsonita

 $(FeV_2O_4)$ , fervanita  $[Fe_4(VO_4)_4, 5H_2O]$ , francevillita  $[BaPb(UO_2)_2(VO_4)_2, 5H_2O]$ , além de poder ser obtido de subprodutos de U, Ti, Al, Fe e P (Branco, 1982).

A abundância média do vanádio é de 10 ppm na crosta terrestre, de 260 ppm nos gabros e de 70 ppm nos granitos. Nos xistos grafitosos e betuminosos, as concentrações médias chegam a valores tão altos quanto 250 ppm (Koljonen *et al,* 1992). Já o conteúdo médio de V em arenitos quartzíticos e em sedimentos carbonáticos puros é baixo (< 15 ppm), com valores mais altos em grauvacas (40 - 150 ppm), folhelhos (90 - 260 ppm) e argilitos (cerca de 200 ppm). As rochas mais ricas em vanádio são os folhelhos negros, refletindo as afinidades do elemento com a matéria orgânica e sua imobilidade relativa em condicões redutoras (BGS, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

Para a indústria, o vanádio é obtido como um subproduto de outros minérios, especialmente minérios de Fe e de Ti, associados com a magmatismo inicial de rochas máficas e mineralizações sedimentogênicas do tipo V-Cu-U. O vanádio é obtido a partir do petróleo venezuelano, o que ilustra o enriquecimento desse metal na matéria orgânica. Cerca de 80% do vanádio produzido é usado como Fe-V ou como aditivo de aços. O vanádio é um estabilizador importante dos carbetos para a manufatura de ferramentas. O pentóxido de vanádio é usado na indústria cerâmica, também como mordente na indústria gráfica e na manufatura da anilina negra. O composto V-Ga é usado na produção de magnetos supercondutores (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

O vanádio é um micro-nutriente essencial para alguns animais inferiores. Os teores de V nos ascídios é um milhão de vezes mais elevado que os teores da água do mar, devido à capacidade desses organismos de concentrar o elemento. O vanádio também é conhecido como necessário aos ratos; a deficiência pode reduzir a taxa de crescimento e de reprodução. Os compostos de vanádio nas emissões gasosas industriais podem causar câncer pulmonar. Em seres humanos, o teor médio nos ossos é de 0,0035 mg/kg, no fígado de 0,006 mg/kg e nos músculos de 0,02 mg/kg. A quantidade média de V numa pessoa de 70 kg é de 0,11 mg e a ingestão média diária é de 0,04 mg. A dosagem de 10 mg/kg (na forma de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), ministrada via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

Exposições a altos níveis de vanádio podem causar efeitos maléficos à saúde, como irritações nos pulmões, olhos e garganta. Trabalhadores que o inspiram por curtos e longos períodos de tempo apresentam irritações nos pulmões, tosse, respiração ofegante, dores no peito, coriza e dores de garganta. Esses efeitos cessam quando param de res-

pirar o ar contaminado. Efeitos similares têm sido observados em estudos com animais. Nenhum outro efeito significativo à saúde, causado pelo vanádio, tem sido observado em seres humanos. Animais testados que ingeriram altas doses de V morreram. Alguns animais que respiraram ou ingeriram vanádio por um longo período apresentaram mudanças no fígado e nos rins. Não é considerado um elemento carcinogênico (ATSDR, 1999).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o vanádio ( $\bar{x} = 370,37$  ppm) (Tabela 116) pode ser considerado como um constituinte abundante a anômalo dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná (x = 370,37 ppm V) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de V são:

• mais elevados que a média no Terceiro Planalto;

 menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=370,37$  ppm V) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de V são:

- mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;
- semelhantes à média no Grupo 8 Litólico;
- menores que a média nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 370,37 ppm V) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de V são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta,
   Vegetação secundária e Agricultura cíclica;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento, Pastagem e Área urbana.



O zinco é um metal branco azulado, brilhante, quebradiço a temperaturas normais, mas maleável entre 100°C e 150°C. É um razoável condutor de eletricidade (Winter, 1998).

Durante os processos magmáticos, o Zn comporta-se como a maioria dos outros metais de transição, mostrando compatibilidade com as primeiras etapas do fracionamento. Com isso torna-se enriquecido nas rochas básicas (média de 100 ppm Zn) com relação às ácidas (média de 50 ppm Zn) (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991). É claramente fracionado entre óxidos e silicatos na substituição por Fe<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, já que ambos têm raios iônicos similares ao do Zn<sup>2+</sup> (0,83 Å) (BGS, 1991).

#### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de zinco (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (300), no sol (2.000), nos meteoritos carbonosos (180.000), nas rochas crustais (79.000), na água do mar (5) e nos seres humanos (33.000).

Nas rochas básicas, o principal portador de Zn é a magnetita, enquanto que a biotita é o mais importante nos granitos (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Quando os dois minerais coexistem, a biotita geralmente contém mais Zn que o normal. O enriquecimento em zinco dos espinélios cromíferos tem sido proposto como explicação da abundância do Zn em corpos ultrabásicos diferenciados (Carter, 1970 citado por BGS, 1991). A blenda é um mineral acessório comum das rochas ígneas e um constituinte comum de mineralizações hidrotermais, o que reflete a natureza calcófila do Zn (BGS, 1991).

O Zn é obtido principalmente da esfalerita, smithsonita ( $ZnCO_3$ ), hemimorfita (silicato básico hidratado de Zn) e franklinita (espinélio de Zn e Fe –  $ZnFe_2O_4$ ), além da hopeíta [ $Zn_3(PO_4)_2$ .4H<sub>2</sub>O] e willemita ( $Zn_2SiO_4$ ) (Branco, 1982).

A mobilização do Zn é limitada durante os processos de alteração de baixo grau das rochas vulcânicas (Condie, 1976 citado por BGS, 1991). Apenas pequenas perdas ocorrem no metamorfismo de baixo e médio grau, segundo van de Kamp (1970), Nicollet & Adriambololona (1980) citados por BGS (1991), mas as fácies granulíticas podem se empobrecer em Zn, conforme Sighinolfi & Gorgoni (1978), Engel & Engel (1960) citados por BGS (1991).

A distribuição do Zn nas rochas sedimentares é, em princípio, controlada pela abundância de silicatos ferromagnesianos, magnetita e argilominerais (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991). Ele também é facilmente adsorvido a óxidos hidratados de Fe. As rochas carbonatadas (cerca de 50 ppm Zn) e as areias quartzo-feldspáticas (30 - 50 ppm) são geralmente pobres em Zn em comparação com grauvacas (70 - 100 ppm) e folhelhos (50 - 190 ppm). O Zn tem afinidade pela matéria orgânica, e, por este motivo, ocorrem teores elevados em folhelhos oleígenos (Wedepohl, 1978 citado por BGS, 1991). Valores elevados de Zn (atingindo cerca de 1%) têm sido registrados em concreções oolíticas ferruginosas e em nódulos de Fe e Mn de formação recente (Jenkyns, 1977 citado por BGS, 1991).

Em sedimentos de drenagens, o Zn está contido principalmente em silicatos ferromagnesianos e em óxidos detríticos, que se intemperizam muito vagarosamente na maioria dos ambientes. Ele pode ser mobilizado mais rapidamente pela dissolução dos sulfetos ou contaminantes metálicos em águas de drenagens ácidas (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991). Em certos locais, o Zn é rapidamente sorvido em óxidos secundários (Jenne, 1968; Robinson, 1981 citado por BGS, 1991), argilominerais (Kurki, 1974 citado por BGS, 1991) e matéria orgânica (Ure & Berrow, 1982 citado por BGS, 1991) sob todas as condições ambientais, mas principalmente nas mais ácidas (pH < 4,5) (BGS, 1991).

#### Fontes artificiais e uso

Tem uma ampla variedade de usos, sendo o mais importante deles a galvanização (50% do consumo total), que vem a ser a cobertura do aço ou do ferro com uma película de Zn ou Zn-Al, a produção do latão (15-20 %, Zn-Cu) e o óxido para pigmentos brancos. A pasta de zinco tem sido muito usada em produtos médicos como desinfetante e como forma de aumentar a produção de células em ferimentos. Em algumas ligas, o zinco pode ser substituído por outros metais com Al e Mg, mas normalmente sem vantagens, pois os custos são mais elevados. O uso do zinco está crescendo principalmente nos países em desenvolvimento e é diretamente dependente da população (Koljonen *et al.*, 1992).

#### Toxidez e a importância na nutrição

O zinco é um elemento-traço essencial em todos os sistemas vivos, desempenhando um papel importante nas atividades enzimáticas, metabolismo de ácidos nucléicos, síntese de proteínas, manutenção da estrutura e função das membranas, atividade hormonal, reprodução e maturidade sexual. Animais com deficiência de zinco necessitam de 50% mais de alimentos para adquirir o mesmo peso que os animais com suplemento adequado do metal. Nas plantas, os teores de zinco variam com o estado do crescimento e são geralmente maiores nas plantas mais jovens e brotos. As demandas de zinco e taxas de absorção por plantas podem ser consideradas como baixas. O risco de toxidez às plantas é em geral reduzido e apenas observado em solos com estoque de zinco elevado, como p.ex., em pilhas de rejeito geradas pelas atividades de mineração (Koljonen et al, 1992).

O zinco é encontrado em todos os tecidos e fluidos do corpo humano e é essencial para o crescimento, desenvolvimento e reprodução. As desordens metabólicas provocadas pelo zinco são geralmente devidas mais às suas carências que aos seus excessos (Koljonen *et al*, 1992).

O zinco metálico é um irritante da pele humana, no entanto não é considerado como tóxico. Os compostos de zinco mais comuns não são tóxicos, mas certos sais de zinco podem ser carcinogênicos. A poluição por emissões aéreas industriais pode causar câncer de pulmão. Em seres humanos, os teores médios de zinco no sangue são de 7,0 mg/dm³, nos ossos de 75 a 170 ppm, no fígado e nos músculos de 240 ppm. A quantidade média de Zn numa pessoa de 70 kg é de 2,3 g e a ingestão média diária é de 5 a 40 mg. A dosagem de 350 mg/kg de ZnCl, ministrada por via oral em ratos, é considerada como letal (Winter, 1998).

Efeitos danosos geralmente começam com níveis de 10 a 15 vezes mais altos que a quantidade necessária para boa saúde. Grandes doses ingeridas oralmente por um curto período de tempo podem causar convulsões estomacais, vômitos e náusea. Se ingeridas por longo tempo, podem causar anemia e um decréscimo nos níveis de colesterol bom. A inalação de grandes quantidades de Zn (como poeira ou fumaça) pode causar uma doença chamada de febre da fumaça metálica. Não é classificado como carcinogênico (ATSDR, 1999).

## Zn

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o zinco ( $\bar{x}=75,26$  ppm) (Tabela 117) pode ser considerado como um constituinte normal dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 75,26$  ppm Zn) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Zn são:

- mais elevados que a média no Terceiro Planalto:
- menores que a média na Planície litorânea, Primeiro Planalto, Segundo Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x}=75,26$  ppm Zn) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Zn são:

 mais elevados que a média nos Grupo 2 -Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico;

- semelhantes à média nos Grupo 1 Terra roxa e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- menores que a média nos Grupo 3 Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná ( $\bar{x} = 75,26 \text{ ppm Zn}$ ) com os valores médios nos **sete tipos de uso do solo** (Tabela 19) mostra que os valores de Zn são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Vegetação secundária, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média nos tipos Manguezal, Restinga, Reflorestamento e Pastagem.

# $\mathbf{Zn}_{\text{extraível}}$

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado às faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola, o zinco extraível ( $\bar{x}=0.76~\text{mg/dm}^3$ ) (Tabela 118) pode ser considerado como um constituinte abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação dos valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 23) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de Zn<sub>extraível</sub> são:

- altos no Segundo Planalto e Terceiro Planalto:
- médios na Planície litorânea, Primeiro Planalto e Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação dos valores médios nos **onze grupos de solos** (Tabela 24) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de Zn<sub>extraível</sub> são:

- altos nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte, Grupo 9 - Litólico bom e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico:
- médios nos Grupo 1 Terra roxa, Grupo 3 -Latossolo Sul, Grupo 4 - Latossolo textura média, Grupo 5 - Podzólico arenoso, Grupo 7 - Cambissolo, Grupo 8 - Litólico e Grupo 10 - Orgânico.

A comparação dos valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 25) com as faixas de valores para interpretação da fertilidade agrícola (Tabela 13) mostra que os valores de Zn<sub>extraível</sub> são:

- altos nos tipos Vegetação secundária, Pastagem e Agricultura cíclica;
- médios nos tipos Floresta, Manguezal, Reflorestamento e Área urbana;
- baixos no tipo Restinga.

Zircônio (Zr)

## Características geoquímicas

O zircônio é um elemento metálico, prateado e que quando finamente dividido pode entrar em combustão espontânea, principalmente em temperaturas elevadas. É encontrado nos minerais exclusivamente na forma Zr<sup>4+</sup> (Winter, 1998).

Ocorre na natureza nos estados de oxidação +3 e +4. É um dos minerais mais resistentes e, durante o intemperismo, é enriquecido em sedimentos arenosos contendo minerais pesados (Koljonen et al, 1992).

Durante os processos magmáticos, o íon Zr<sup>4+</sup> é incompatível com os silicatos formadores de rocha mais comuns. Por essa razão, este é particionado em fases de minerais acessórios como zircão, baddeleyíta e esfeno (BGS, 1991). A remobilização limitada de Zr pode ocorrer durante intenso metassomatismo e alterações hidrotermais relacionadas a corpos graníticos, segundo Simpson *et al* (1979), Hynes (1980) citados por BGS (1991). Em todas as outras circunstâncias, o Zr aparenta ser imóvel, com níveis comparáveis prevalecendo em rochas metamórficas de todos os graus, conforme Shaw (1954), Engel & Engel (1960), Tarney & Saunders (1979) citados por BGS (1991).

### Fontes naturais

Segundo Winter (1998), a abundância natural de zircônio (em ppb) em diversos sistemas é a seguinte: no universo (50), no sol (40), nos meteoritos carbonosos (6.700), nas rochas crustais (130.000), na água do mar (0,026) e nos seres humanos (50).

As rochas ígneas ácidas são enriquecidas relativamente (cerca de 180 ppm Zr) às rochas básicas (cerca de 140 ppm Zr), apesar dos níveis de Zr poderem diminuir marcadamente em membros ácidos de suítes cálcio-alcalinas (BGS, 1991). Muitas rochas alcalinas são enriquecidas em Zr como resultado da formação de complexos estáveis de Na (Watson, 1979 citado por BGS, 1991).

A abundância de Zr em rochas sedimentares depende quase que exclusivamente da presença de minerais pesados detríticos como zircão e esfeno. Quantidades-traço de zircão autigênico podem ocorrer como capa de adsorção em argilominerais diagenéticos (Nicholls & Loring, 1962 citado por BGS, 1991). A concentração de Zr em grauvacas (140-800 ppm Zr) é tipicamente mais alta do que em arenitos (160 - 220 ppm Zr), folhelhos ou outros lamitos (100 - 300 ppm Zr). A abundância de Zr em calcários é geralmente muito baixa (20 - 130 ppm) (BGS, 1991).

O Zr pode ser obtido principalmente dos minerais baddeleyíta e zirconita, além de eudialita (Branco, 1982).

O zircônio ocorre nas rochas da crosta terrestre com teores médios de 140 ppm. Como se concentra no decorrer dos processos de cristalização das rochas ígneas, o teor nas rochas ultramáficas (peridotitos, eclogitos e dunitos) é de 60 ppm, nos gabros é de 140 ppm e nos granitos é de 460 ppm. O mineral de zircônio mais comum é o zircão, muito encontrado em granitos e gnaisses. A baddeleyíta ocorre em granitos e pegmatitos graníticos (Winter, 1998).

### Fontes artificiais e uso

O zircônio tem uma resistência excepcional aos ácidos comuns, álcalis, água do mar e outros agentes corrosivos e, por isso, é empregado amplamente pela indústria química, onde agentes corrosivos são empregados. Também é usado como agente em ligas metálicas, ferramental cirúrgico, indústria de refratários, desodorantes, lâmpadas incandescentes e de flash fotográfico e magnetos. A liga de Zr-Zn é magnética a temperaturas menores que 35 K, e o metal é supercondutivo em temperaturas muito baixas, por isso é aplicado na tecnologia dos supercondutores. O óxido de zircônio é usado em fornos de laboratório, visto que é capaz de suportar choques térmicos, no revestimento de fornalhas industriais e na indústria do vidro e da cerâmica como material refratário. O óxido de zircônio é também usado na produção de gemas artificiais em virtude de seu alto índice de refração (Winter, 1998).

### Toxidez e a importância na nutrição

A função que o zircônio desempenha na fisiologia animal e vegetal ainda não é conhecida. Em seres humanos, os teores médios de Zr no sangue são de 0,011 mg/dm³, no fígado de 0,11 ppm e nos músculos de 0,08 ppm. A quantidade média de Zr numa pessoa de 70 kg é de 1 mg e a ingestão média diária é de aproximadamente 0,05 mg. A ingestão via oral, por ratos, de 1688 mg/kg de cloreto de zircônio é considerada como letal (Winter, 1998).

# Valores de referência e diferenciações do fundo geoquímico

Quando comparado à média global estabelecida para os solos, o zircônio ( $\bar{x}=455,67$  ppm) (Tabela 119) pode ser considerado como um constituinte normal a abundante dos solos (horizonte B) no território paranaense.

A comparação do valor médio do Estado do Paraná ( $\bar{x} = 455,67$  ppm Zr) com os valores médios nos *compartimentos geológico-geomorfológicos* (Tabela 17) mostra que os valores de Zr são:

- mais elevados que a média no Primeiro Planalto e Segundo Planalto;
- semelhantes à média na Planície litorânea e Terceiro Planalto;
- menores que a média nos Grupos Bauru-Caiuá.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 455,67 ppm Zr) com os valores médios nos *onze grupos de solos* (Tabela 18) mostra que os valores de Zr são:

- mais elevados que a média nos Grupo 1 -Terra roxa, Grupo 3 - Latossolo Sul e Grupo 5 - Podzólico arenoso;
- semelhantes à média nos Grupo 2 Latossolo argiloso Norte, Grupo 6 - Podzólico Norte e Grupo 9 - Litólico bom;
- menores que a média nos Grupo 4 Latossolo textura média, Grupo 7 - Cambissolo,

Grupo 8 - Litólico, Grupo 10 - Orgânico e Grupo 11 - Sedimentar eutrófico.

A comparação do valor médio no Estado do Paraná (x = 455,67 ppm Zr) com os valores médios nos *sete tipos de uso do solo* (Tabela 19) mostra que os valores de Zr são:

- semelhantes à média nos tipos Floresta, Manguezal, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Agricultura cíclica e Área urbana;
- menores que a média no tipo Pastagem.

Conclusões

# Conclusões

Os resultados obtidos pelo Projeto Geoquímica de Solos – Horizonte B caracterizam a metodologia adotada como eficiente, por seus baixos custos e elevados benefícios.

Os resultados obtidos permitiram estabelecer níveis geoquímicos de referência (*geochemical baselines*) para uma grande quantidade de elementos e parâmetros físico-químicos nos mais diversos ambientes do Estado do Paraná.

Os mapas de distribuição das variáveis mostram claramente que a presença das variáveis analisadas não é homogênea, existindo regiões com abundância em contraposição a outras onde há carência. Dessa forma, é questionável a adoção e o estabelecimento de valores limite, rígidos e lineares para intervenção humana, tratando de forma homogênea ambientes e situações naturalmente heterogêneos.

A adoção de malhas de amostragem com grande espaçamento, mas com alta representatividade, favorece a estabilidade dos padrões de distribuição dos elementos em escala regional e a preservação dos limites de grandes compartimentos geoquímicos.

O estabelecimento de valores de referência para as variáveis determinadas, em compartimentos geológico-geomorfológicos, pedológicos e de uso do solo permitem que investigações e diagnósticos com as mais diversas aplicações e interesses sejam realizados com pontos de partida robustos e confiáveis.

A delimitação de compartimentos geoquímicos multi-elementares de dimensões regionais permite caracterizar ambientes homogêneos ainda não identificados nos mapas geológicos disponíveis, especialmente na seqüência sedimentar paleozóica e no sistema magmático mesozóico da Bacia do Paraná. Isso é especialmente notável na delimitação de regiões com assinaturas geoquímicas características de rochas de filiação intermediária a ácida na região Oeste do estado (Foz do Iguaçu-Cascavel-Guaíra) e na região Norte (Londrina-Maringá até o rio Paranapanema).

Os dados anteriores, obtidos com o Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade do Paraná (sedimentos ativos de drenagem) foram confirmados quanto a potencialidade do sistema magmático da Bacia do Paraná - relativamente aos Metais do Grupo da Platina, Au, Sc e Ni. O polígono delimitado pelas cidades de Capanema, Cascavel, Ubiratã, Campo Mourão, Pitanga, Laranjeiras do Sul e Francisco Beltrão, coincidente com o eixo da Formação Serra Geral, contém anomalias geoquímicas positivas, consistentes e robustas, que encorajam investigações de maior detalhe nesse ambiente geológico, dirigidas à exploração mineral para esses metais.

Os dados obtidos indicam a necessidade imediata de investigações multidisciplinares, visando determinar a real importância da presença do mercúrio em alguns ambientes específicos. Em especial, as unidades sedimentares carbonosas e as ocorrências de carvão e de folhelho betuminoso da Bacia do Paraná, bem como a região mineralizada a Pb-Zn-Cd-Ag do Vale do Ribeira e os arredores da usina de beneficiamento de minério sulfetado de Adrianópolis. Essas investigações devem examinar aspectos geológicos, biológicos, ambientais e sanitários da ocorrência e eventuais agravos à biota, pelo mercúrio, nessas regiões.

É uma exigência indispensável que projetos de mapeamento geoquímico nessa escala tenham o suporte analítico de laboratórios com elevada qualificação e qualidade. Essa capacitação permitirá alcançar limites analíticos de detecção extremamente baixos para todos os elementos, especialmente aqueles considerados como traço e ultra-traço, expressos em partes por milhão, partes por bilhão e partes por trilhão.

A base de dados físicos e químicos construída pelo Projeto Geoquímica de Solos - Horizonte B, deveria ser complementada com a coleta de amostras dos horizontes A e C e da rocha-mãe, de forma a compor um conjunto de dados que dêem o suporte para pesquisas dirigidas à migração, concentração e lixiviação dos componentes do sistema rocha-solo, devido tanto a fatores naturais quanto à ação do homem.

Referências

## Referências

- ARIOLI, E. E. **Anteprojeto cobre no basalto**. Relatório de etapa. Curitiba : MINEROPAR, 1980. Relatório interno.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASES REGISTRY. Hazardous Substances Release. Health effect database. Public Health Statement. 1999. Disponível em: <a href="http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html">http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html</a> Acesso em: 05 jul. 2004.
- BARGER, W. Disponível em: <iweb.tntech.edu/wbarger/ch30plantnut.ppt> Acesso em: 05 jul. 2004.
- BARRETO, P. M. C.; AUSTERLITZ, C.; MALHEIROS, T.; LOVBORG, L.. Radioactive concret sources at IRD/CNEN, Brazil, for the calibration of uranium exploration and environmental field instruments. Rio de Janeiro: Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1986. 66 p. Relatório IRD/DEX-3/CNEN. Inédito.
- BRITISH GEOLOGICAL SURVEY. **Regional geochemistry of the East Grampians area**. Londres: Keyworth, Nottingham, 1991. 95 p.
- BIONDI, J. C. Marquês de Abrantes (Au-Pb): relatório de etapa, pesquisa de alvo geológico geoquímico. Curitiba: MINEROPAR, 1985. Relatório interno.
- .; FELIPE, R.S. Jazida de fluorita de Volta Grande, Cerro Azul, Paraná. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., 1984, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro : SBG, 1984. v. 8, p. 3784-3798.
- BJÖRKLUND, A.; GUSTAVSSON, N. Visualization of geochemical data on maps: new options. **Journal of Geochemical Exploration**, Ontario, v. 29, n. 1-3, p. 89-103, 1987.
- BØLVIKEN, B. et al. **Geochemical atlas of Northern Fennoscandia.** Copenhagen: Geological Survey of Sweden, 1986.
- BONHAM-CARTER, G. F. **Geographic Information Systems for Geoscientists:** Modelling with GIS. Ontario: Pergamon Press, 1996. (Computer Methods in the Geosciences, v. 13).
- BRADY, B. Natureza e propriedades dos solos. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1974.
- BRANCO, P. M. **Dicionário de Mineralogia**. Porto Alegre : Editora da UFRGS, 1982. 264 p.
- BUCHANAN-SMITH, J.; BERGER, L. L.; FERRELL, C. Nutrient Requirements of Beef Cattle. 7. ed. rev. London: National Research Council Minerals, 1996.
- CARNEIRO, D. Fasmas estruturais da economia do Paraná. Curitiba: Editora da UFPR, 1962.
- CASARINI, D.C. P. et al. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo: CETESB, 2001.
- CAVA, L. T. **Projeto carvão**: relatório final. Curitiba: MINEROPAR, 1981. 3 v. Relatório interno.
- CONSULTEME. Ciclo do Carbono. Disponível em: <a href="http://www.consulteme.com.br/1/biologia/cicarbonc1.htm">http://www.consulteme.com.br/1/biologia/cicarbonc1.htm</a> Acesso em: 22 jun. 2004.
- CORRÊA, A. R. et al. **Cartas climáticas do Estado do Paraná**. Londrina : IAPAR, 1994. (Documento, 18).
- COUTINHO, J. M. V. Lantanita de Curitiba, Paraná. **Bol. de Mineralogia**, São Paulo, n. 13, p. 199-126, 1955.
- DAITX, E. C.; GASPAR, J. C.; LEITE, W. S. L. Teores e distribuição dos metais básicos, metais preciosos, semi-metais e elementos raros nos minérios sulfetados das jazidas Perau e Canoas (região do Vale do Ribeira, PR). In: MARINI, O. (ed.). Caracterização de minérios e rejeitos de depósitos minerais brasileiros. Brasília: DNPM/DIREX PADCT/GTM, 1997. p. 85-90.
- DARNLEY, A. G. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management: Recommendations for International Geochemical Mapping. Paris: UNESCO, 1995. Final Report of IGCP Project 259.

- DOBRIN. M. B. Introduction to geophysical prospecting. 3. ed. London: McGraw-Hill International Book, 1981. 630 p.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Paraná. Londrina, 1984. Convênio: SUDESUL/EMBRAPA/GOVERNO DO ESTADO e IAPAR.
- EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B.; MARTINS, M. C. Presença do mercúrio no ambiente. **Revista Ambiente**, v. 2, n.1, p. 43-50, 1988.
- FORTIN, P. Mobilisation, fractionnement et accumulation des terres rares lors de l'altération latéritique de sédiments argilo-sableux du bassin de Curitiba (Brésil). Paris, 1989. (Mémoires des Sciences de la Terre, n. 10).
- FRITZSONS JR., O.; BIONDI, J. C.; PIEKARZ, G. F. **Verificação de anomalias geoquímicas nas áreas Capivari-Pardo e antiforme Setuva**. Ćuritiba : MINEROPAR, 1985. 4 v. Relatório interno.
- GOLDEN SOFTWARE INC. Surfer v 8.04 Reference manual. Golden : Golden Software. 2003.
- HENDERSON, P. Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984. 510 p.
- INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER. Disponível em: <a href="http://www.inca.org.br">http://www.inca.org.br</a>. Acesso em: ago. 2000.
- INSTITUTO DE TERRAS, CARTOGRAFIA E FLORESTAS. **Atlas do Estado do Paraná.** Curitiba: ITCF/IOE, 1987.
- JANSSON, H. **Status of sulphur in soils and plants of thirty countries Finland**: World Soil Resources. Helsinque: Reports, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1992. 101 p.
- JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY. Report on geological survey of Anta Gorda Brasil. S.I.: JICA, 1983.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 2. ed. London: CRC Press, 1992.
- KOLJONEN, T. et al. **The geochemical atlas of Finland**. Helsinque: Geol. Survey of Finland, 1992. 218 p.
- LICHT, O. .A. B.; OLIVEIRA, L. M. Prospecção geoquímica de mineralizações estaníferas na região do Capivari-Pardo, Paraná, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 2., 1989, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBGq, 1989. p. 99-121.
- . CRUZ, A. S. ; CRISTO, M. **Perfil da indústria da água mineral**. Curitiba : MINEROPAR, 1999. Relatório interno.
- \_\_\_\_. Atlas geoquímico do Estado do Paraná. Curitiba: MINEROPAR, 2001a.
- . Atlas geoquímico da Folha Curitiba. Curitiba: MINEROPAR, 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. Curitiba, 2001c. 2 v. Tese (Doutoramento em Geologia Ambiental) Setor de Ciêcias da Terra, Universidade Federal do Paraná.
- LIMA, G. P.; FALCADE, D. **Análise preliminar de viabilidade econômica-calcário Guapirama**. Curitiba: MINEROPAR, 1992.
- LIMA, R. E. **Evolução geológica e controle dos depósitos de talco das regiões Itaiacoca Abapã/PR.** Brasília, 1993. Dissertação (Mestrado em Geologia Econômica) Instituto de Geociëncias, Universidade de Brasília.

- MAACK, R. Geografia física do Estado do Paraná. Curitiba: BADEP/UFPR/IBPT, 1968.
- MARTINS, A. R. História do Paraná. 3. ed. Curitiba: Ed. Guaíra, 1969.
- MELFI A. J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1: Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeoquímica. **Rev. Bras. Geoc.** São Paulo, v. 7, p. 271-276, 1977.
- MICHAELE, F. A. S. Presença do índio no Paraná. In: EL-KHATIB, F. (org.) História do Paraná. 2. ed. Curitiba: GRAFIPAR, 1969. v. 3.
- MINERAIS DO PARANÁ S. A. **Mapa geológico do Estado do Paraná**. Curitiba, 1989. 1 mapa: color. 100 x 130 cm. Escala 1:650.000.
- NAUTILUS. **Carbono**. Disponível em: <a href="http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e00600.html">http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e00600.html</a> Acesso em: 22 jun. 2004.
- NEGRÃO, F. As minas de ouro da Capitania de Paranaguá (1640-1649). Paranaguá : Ed. Octiberê, 1920.
- O'NEILL, P. Environmental chemistry. 2. ed. London: Chapmann & Hall, 1993.
- OLIVEIRA, L. M.; FALCADE, D.; STRAPASSON, J. Perfil da indústria de rochas calcárias do Estado do Paraná. Curitiba: MINEROPAR, 1999. Relatório interno.
- PIEKARZ, G.F. O granito Passa Três PR e as mineralizações auríferas associadas. Campinas, 1992. Dissertação (Mestrado em Metalogênese) Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- PULZ, G. M.; CUNHA, M. C. L.; FORMOSO, M. L. L. Revisão sobre a Geoquímica do Berílio nos Materiais Naturais. **Pesquisas**, Porto Alegre, v. 25, n. 2, p. 29-40, 1998.
- RANKAMA, K.; SAHAMA, Th. Geoguímica. Madrid: Aguilar, 1954.
- RIBAS, S. M. **Projeto Marquês de Abrantes:** prospecção de detalhe. Curitiba : MINEROPAR, 1986. Relatório interno.
- . et al. **Avaliação metalogenética distrito mineiro do talco no Estado do Paraná.** Curitiba: MINEROPAR/DNPM, 1999. Convênio: MINEROPAR e DNPM.
- ROSA, M. C. C. Notas sobre a presença Guarani no Estado do Paraná: elementos de cosmologia e história. **Rev. Mediacões**, Londrina, v. 4., n. 1, jan./jun. 1999.
- ROSE, A. W.; HAWKES, H. E.; WEBB, J. S. **Geochemistry in Mineral Exploration**. 2. ed. London: Academic Press, 1979. 657 p.
- RÖSLER, H. J.; LANGE, H. Geochemical tables. Leipzig: Elsevier, 1972.
- SAAD, S. **Aspectos da mineralização uranífera em Figueira PR**. Rio de Janeiro : CNEN, 1974. (Boletim, n. 8).
- SALAZAR JR., O. **A geologia e os depósitos de ouro primário da região de Morretes (PR).** Brasília, 1992. Dissertação (Mestrado em Geologia Econômica) Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.
- PARANÁ. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. **Mapa de uso do solo do Paraná**. Curitiba: LISERP/IAP/SEMA, 1995. 1 mapa: color. 68 x 75 cm. Escala 1:1.000.000.
- SILVA, D. C.; OLIVEIRA, L. M. **Projeto Barra do Itapirapuã**. Curitiba: MINEROPAR, 1984. 2 v. Relatório interno.
- SOARES, P. C. Seqüência tecto-sedimentares e tectônica deformadora no centro-oeste do escudo paranaense. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., 1987, Curitiba. Atas... Curitiba: SBG, 1987. v. 2, p. 743-771.
- SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Atlas de Recursos Hídricos do Estado do Paraná**. Curitiba : SUDERHA, 1998.
- TELFORD, W. M. et al. **Applied Geophysics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1976. 860 p.

THRUSH, P. W. A dictionary of mining, mineral and related terms. Washington: U.S. Dept. of Interior, Bureau of Mines, 1968. 1269 p.

VARSÁNYI, I.; FODRÉ, Z.; BARTHA, A. Arsenic in drinking water and mortality in the Southern Great Plain, Hungary. **Environ. Geochem. and Health,** London, v. 13, n. 1, p.14-22. 1991.

VASCONCELLOS, E. M. G. Petrologuia e geoquímica de diques e "plugues" alcalinos da região do Vale do Ribeira, divisa dos estados do Paraná e São Paulo. São Paulo, 1995. 202 f. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

WACHOWICZ, R. C. História do Paraná. Curitiba: Ed. Gráf. Vicentina, 1988.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S.; WASSERMAN, M. A. O Ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. **Revista Mundo & Vida**, Niterói, n. 2, p. 46-53, 2001.

WEAVER, T. A.; BROXTON, D. F.; BOLIVAR, S. L.; FREEMAN, S. H. The Geochemical Atlas of Alaska. Los Alamos: Los Alamos Nat. Lab., 1983.

WINTER, M. **WebElements**. Disponível em: <a href="http://www.shef.ac.uk/~chem/webelements">http://www.shef.ac.uk/~chem/webelements</a> Acesso em: 05 jul. 2004.

YAMAMOTO, J. K. As equações multiquádricas normalizadas para interpolação de dados geológicos. **Geociências**, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 41-65, 1996.

ZALÁN, P. Tectônica e sedimentação da bacia do Paraná. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., 1987, Curitiba. **Atas...** Curitiba: SBG,1987. v. 1, p. 441-473.

## Impressão

Copiadora e Gráfica Digital Tecnicópias

Capa, revisão e diagramação

Básica Comunicações

Curitiba, Paraná, Brasil

*Maio de 2005.*