

A UTILIZAÇÃO DE DADOS DE PROSPECÇÃO
GEOQUÍMICA DE FLÚOR, NO PRIMEIRO PLANALTO
PARANAENSE, NA IDENTIFICAÇÃO DE ÁREAS DE
INTERESSE PARA A SAÚDE PÚBLICA - UMA
ABORDAGEM PRELIMINAR

O.A.B. Licht

Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR, Curitiba, Pr

M.C. Morita

Universidade Estadual de Londrina - UEL, Depto. de Odontologia, Londrina, Pr

T. Tarvainen

Serviço Geológico da Finlândia - SGF, Espoo, Finlândia

Geochim. Brasil., 10(1):057-069, 1996

Recebido em 01/96; aprovado para publicação em 11/96

RESUMO

A aplicação dos dados geoquímicos do ambiente superficial vem sendo gradativamente ampliada para outros propósitos além da exploração mineral. Elementos químicos importantes para a saúde humana e animal podem, sob certas circunstâncias, representar perigo para a integridade dos organismos submetidos a carências e/ou a excessos. O flúor tem relação direta com a sanidade dos elementos dentários e ósseos, já que, quando carente, está relacionado à ocorrência de cáries e, quando abundante, pode produzir a fluorose dentária e/ou esquelética. No Estado do Paraná, na região do Cerro Azul e Adrianópolis, diversas ocorrências e minas de fluorita são conhecidas. Por esse motivo, diversos projetos de prospecção mineral dirigidos à fluorita foram executados pela Mineropar nas décadas de 70 e 80, com a coleta de amostras de sedimentos de drenagem e concentrados de bateia. Os dados analíticos, obtidos por esses projetos, são aqui utilizados para indicar regiões com teores elevados de flúor, onde são sugeridas investigações relacionadas à saúde pública.

ABSTRACT

The application of geochemical data of the surface environment has been progressively expanded into other purposes besides mineral exploration. Under certain circumstances, chemical elements, important for human and animal health, can be dangerous for the integrity of organisms exposed to deficiencies and/or excesses of them. Fluorine keeps direct relationship with sanity of dental and bone elements, since when deficient, it relates to the occurrence of caries, and when abundant, it produces dental and/or skeletal fluorosis.

In the State of Paraná, southern Brazil, particularly in Cerro Azul and Adrianópolis region, there are several fluorospar occurrences and mines. For this reason, several projects of mineral exploration, aiming fluorospar, have been carried out by Mineropar in the 70's and 80's, comprising the collection of stream sediment and pan concentrate samples. The analytical data gathered through these projects are herein used to determine certain regions with higher contents of fluorine, where investigations concerning public health are suggested.

INTRODUÇÃO

Indícios, ocorrências e jazidas minerais, quando submetidos ao ataque constante dos agentes naturais do intemperismo, produzem áreas com teores anormalmente elevados nos elementos químicos que os constituem. Esses halos de dispersão secundária podem ser facilmente detectados pela coleta e pela análise química adequada de diversos materiais, tais como solos, águas superficiais e subterrâneas e sedimentos de fundo das drenagens. Essas técnicas vêm sendo aplicadas desde a década de 30 em todas as condições climáticas e situações geológicas do mundo, com grande eficácia na pros-

pecção mineral. Por outro lado, existem padrões muito bem conhecidos de relacionamento entre a incidência de moléstias, no homem e nos animais, com a abundância ou carência de elementos maiores, menores e traços. Como exemplos, citamos a relação entre o bócio (hipertrofia da tireóide) e a deficiência em iodo; anemias severas, baixa estatura e hiperpigmentação da pele e as deficiências em zinco; fluorose esquelética e dentária e a intoxicação em flúor; maior incidência de cáries dentárias e a deficiência em flúor (Cooper et al., 1962). Outras correlações com aceitação controversa ocorrem, por exemplo, entre a dureza da água e algumas moléstias cardiovas-

culares, entre o chumbo e a esclerose múltipla, entre o cádmio e a hipertensão e arteriosclerose, e entre uma ampla gama de elementos e diversos tipos de câncer (Webb, 1975). No entanto, esses relacionamentos são possíveis somente quando as manifestações clínicas são inequívocas e resultam da exposição anormal a produtos resultantes de atividades industriais, tais como excesso de cádmio, mercúrio e chumbo ou então de deficiências alimentares sem relação aparente com o ambiente geoquímico. Este segundo caso fica bem exemplificado com as estreitas relações encontradas entre deficiências em Se e a ocorrência endêmica das moléstias Keshan e

Kaschin-Beck na China (Darnley et al., 1995). Um pouco separadas das moléstias identificáveis, existem possibilidades concretas de debilitação subclínica devido ao desequilíbrio em elementos-traço que tem conseqüências menos sérias e evidentes, e das quais ainda se sabe muito pouco (Webb, 1975).

Há que considerar, além disso, as questões relativas à mobilidade e à dispersão dos elementos e substâncias naturais, governadas, fundamentalmente, pelos princípios da geoquímica relacionados ao pH, tipo e abundância de argilo-minerais, matéria orgânica, hidróxidos de Fe, Mn e Al, reatividade química, dentre outros. Desse modo, a manifestação dos efeitos tóxicos de um elemento ou substância química pode acontecer distante do foco de sua introdução no meio ambiente. Ademais, esse foco pode ser pontual como uma ocorrência mineral ou disperso por diversos locais ao longo de estruturas lineares como falhas.

O flúor vem sendo utilizado desde há muito tempo como elemento indicador ou farejador em trabalhos de exploração geoquímica, em diversas escalas e em diversos meios amostrais, pela íntima associação com jazimentos minerais de gênese e composição química e mineralógica muito variadas. Em treze anos de atuação com trabalhos de exploração geoquímica no Escudo do Paraná, a Mineropar e outras organizações acumularam grande quantidade de dados obtidos pela análise de amostras de rochas, solos e sedimentos de fundo de drenagens. Para o presente trabalho, foram integrados os dados analíticos de flúor obtidos em levantamentos de exploração geoquímica, em escalas

diversas, desde o reconhecimento em escala regional até o detalhamento de anomalias. Nessa região, são conhecidos alguns locais com teores excepcionalmente elevados, produzidos por ocorrências ou jazidas minerais ou simples estruturas tectônicas, e que, talvez, reflitam-se no ambiente hídrico superficial e subterrâneo.

Por tudo isso, a produção de mapas geoquímicos e seu uso direcionado à saúde humana podem ser valiosos, em determinadas circunstâncias, para as autoridades sanitárias, ampliando a abrangência social de dados analíticos obtidos com o interesse restrito à localização de jazidas minerais. Os mapas apresentados poderão, assim, fornecer uma base para que trabalhos de investigação sanitária possam, de antemão, delimitar alvos de interesse pelos teores elevados do elemento.

O FLÚOR

Características Geoquímicas

O flúor - elemento do grupo dos halogênios (Grupo VII A da Tabela Periódica) - é um constituinte menor da maioria das rochas, ocorrendo, principalmente, como apatita, micas, anfíbios e turmalina na forma de íon fluoreto nos retículos minerais, onde substitui os íons O^{2-} e OH^- . Essa substituição ocorre pela extrema similaridade entre os raios iônicos do F^- com o O^{2-} e do OH^- (Rankama & Sahama, 1954).

Além disso, concentra-se na forma de fluorita (CaF_2) em alguns tipos de depósitos minerais e mais raramente como cimento de arenitos. De acordo com suas afinidades minera-

lógicas, os teores de flúor são mais elevados nos granitos (média de 870 ppm) que nos basaltos e gabros (360- 420 ppm) e mais baixos em calcários e arenitos não mineralizados (180-260 ppm) que nos folhelhos (média de 800 ppm). Rochas ultrabásicas possuem conteúdos muito baixos em flúor (média de 100 ppm) (Wedepohl, 1978, apud BGS, 1991). O flúor tende a se concentrar nos últimos estágios da cristalização magmática, alcançando um máximo durante a fase pegmatítica (p.ex. fluorita em pegmatitos ácidos) e nos pneumatolitos e hidrotermalitos em geral (p.ex. fluorita, topázio e zinnwaldita em graissens) (Rankama & Sahama, 1954). Ocorre como constituinte principal ou acessório em grande número de minerais, sendo os mais comuns a fluorita, a apatita, a zinnwaldita, a lepidolita, a itrio fluorita, a ambligonita e o topázio. Desses, o mais abundante - a fluorita - é um mineral muito instável sob quaisquer condições de intemperismo, oxidantes ou redutoras, ácidas ou alcalinas, apresentando uma resistência muito baixa aos agentes naturais do intemperismo. Isso promove uma farta liberação de flúor para o ambiente secundário, em regiões ricas nesse mineral. Já as micas e as apatitas são mais estáveis e resistentes (Andrews-Jones, 1968).

O flúor apresenta um comportamento geoquímico homogêneo, com elevada mobilidade sob quaisquer condições ambientais, sejam ácidas ou alcalinas, oxidantes ou redutoras. Todo esse conjunto de condições contribui para que os indícios, ocorrências e jazidas de fluorita, submetidos ao ataque constante dos agentes naturais do intemperismo, produ-

zam áreas com teores anormalmente elevados em flúor.

O flúor liberado durante o intemperismo passa para as soluções aquosas supergênicas na forma do ânion ($F^-_{(aq)}$) de alta mobilidade (Lahermo et al., 1991). Diversamente de outros halogênios, ele pode formar complexos estáveis com elementos tais como Al, Fe, B e mesmo Ca (este apenas em águas salinas). Os teores normais em águas naturais variam entre 0,1 a 2,0 ppm F, que pode ser removido da solução, provavelmente, pela coprecipitação com óxidos secundários de Fe, podendo ser complexado tanto com Fe quanto com Al e em fosfatos sorvidos. Em condições alcalinas salinas, a precipitação do CaF_2 pode ser o processo principal de remoção do F^- da solução. Algumas regiões do globo são conhecidas pela presença de águas e solos ricos em flúor como, por exemplo, a região do vale do rift africano, que vai do Sudão ao Quênia (OMS, 1986). A mais alta concentração observada em águas naturais foi no lago Nakuru, Quênia, atingindo 2.800 mg/l F. Os solos das margens desse lago apresentam teores de até 5.600 ppm F e as poeiras das áreas circunvizinhas contêm até 150 ppm F (Williamson, 1953).

O flúor é, principalmente, obtido da fluorita (CaF_2), mas também de rochas fosfáticas. A produção mundial de fluorita é de cerca de 3,64 milhões de toneladas/ano e sua aplicação principal (60% do total) é na manufatura do alumínio metálico, na produção do aço (30%), na indústria química (p.ex. teflon e pastas dentífricas) e na indústria cerâmica. Na forma de cloro-fluorcarbono (CFC), o flúor foi amplamente utilizado na forma

de propelentes de aerossóis, mas esta aplicação está gradativamente desaparecendo pelos riscos de agressão à camada de ozônio. Níveis muito elevados de F^- 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., 1989).

Importância no Ciclo Biológico

O flúor é um elemento essencial aos mamíferos, pois promove o endurecimento da matriz mineral dos dentes e esqueleto, à base de apatita. O teor de F^- estabelecido como ótimo na água potável varia entre 0,7 a 1,2 ppm, segundo as médias de temperaturas anuais ($18^\circ C=1,2$ ppm; $19-26^\circ=0,9$ ppm; $27^\circ C=0,7$ ppm) (OMS, 1986). Teores abaixo de 0,5 ppm provocam baixa resistência às cáries dentárias, enquanto que teores acima de 5 ppm produzem enfermidades esqueléticas e dentárias (fluorose e osteoporose). Quantidades traço de flúor são benéficas para os ossos e dentes, com redução na ocorrência das cáries dentárias como foi documentado nas regiões de granitos rapakivi do sudeste da Finlândia (Lahermo et al., 1991; Lahermo, com. pessoal, 1995).

O flúor tem se mostrado como o agente químico mais eficiente na prevenção da cárie dentária. Segundo Rajagopal e Tobin (1991), águas potáveis contendo cerca de 1 mg/l F promoveram uma redução significativa das cavidades dentárias

em crianças. O flúor, ingerido ou aplicado topicamente durante a época de formação dos dentes, reduz a incidência de cárie dentária em 60 e 40%, respectivamente, já que desempenha duas funções principais:

a. *função remineralizadora*: através de reações químicas na região mais superficial do esmalte (hidroxi-apatita), cuja profundidade pode variar de 5 a 40 micra e do fluoreto utilizado, de sua concentração, da frequência e da continuidade de aplicações, ocorre a formação de fluoreto de cálcio. Disso resulta um acréscimo de resistência dos componentes minerais do esmalte, cemento e dentina expostos, tornando-os menos solúveis e suscetíveis à ação da placa bacteriana. A fluoretização é reversível já que a concentração do flúor na camada mais externa tende a diminuir com o passar do tempo, pela ação da saliva e dos alimentos.

b. *função bacteriostática*: o flúor, presente no ambiente bucal, inibe o sistema enzimático das bactérias, impedindo o desdobramento dos açúcares e a conseqüente formação de ácidos que atuam sobre o esmalte, provocando a solubilização e/ou desintegração do mesmo. O flúor penetrando na célula bacteriana impedirá o armazenamento intracelular dos polissacarídeos, o que também reduzirá a produção de ácidos. A depender da concentração, o flúor reduz a flora bucal através de sua ação bactericida, diminuindo, consideravelmente, a formação de placas bacterianas bucais.

Durante muito tempo, considerou-se que o principal mecanismo de ação preventiva de cáries pelo flúor presente na água fosse conseqüência do aumento da dureza superficial do

esmalte dentário pela sua incorporação durante a formação dos dentes. A partir da década de 70, diversos estudos demonstraram que a ação do flúor podia interferir nos processos de desmineralização e remineralização que ocorrem nas lesões da cárie (Fejerskov et al., 1981). Os avanços da pesquisa e utilização de fluoretos, através de princípios farmacológicos modernos, apontam para um aumento da eficácia e segurança no emprego do flúor. Existe hoje a tendência da redução das aplicações a doses mínimas (inferiores às atualmente preconizadas) para a obtenção do efeito cariostático (Ekstrand, 1995). A eficácia da ação do flúor pode ser exemplificada com os resultados obtidos pelo Programa de Bochecho com Flúor no Estado do Paraná. Soluções de 0,2% de fluoreto de sódio, em escolas dos municípios de Cornélio Procopio e Maringá, promoveram, em apenas três anos de atuação, uma redução de 25% das cáries dentárias em crianças de 6 a 12 anos (Amarante, 1982).

Inversamente, a ingestão continuada de flúor em dosagens elevadas (teores > 2 ppm F) produzem a moléstia conhecida como fluorose, que se manifesta na fragilização e como malformações dos ossos e dentes, podendo provocar efeitos extremamente danosos ao organismo do homem e dos animais superiores. Dentre esses, a fluorose dentária é a manifestação mais evidente, e pode levar à destruição dos elementos dentários em pequenos espaços de tempo. Crianças expostas a teores maiores que 2 mg/l F podem apresentar fluorose dentária, entretanto, a suscetibilidade individual varia largamente e não se pode dizer que exista um limite distinto de concentração de flúor na água, abai-

xo do qual a fluorose não se manifeste (Fejerskov et al., 1994). As manifestações clínicas da fluorose dentária variam desde alterações macroscópicas do esmalte, apresentando linhas brancas finas a pigmentações amareladas ou amarronzadas, podendo chegar a um esmalte extremamente poroso e friável. Já a fluorose esquelética manifesta-se sob a forma de endurecimento ou aumento anormal da densidade óssea e desenvolve-se em pessoas que ingerem, de forma continuada, teores maiores que 3 mg/l F. A fluorose esquelética acompanhada de deformidades somente se faz presente após ingestão continuada de 20 a 40 mg/l/dia F (NRC, 1977 apud Rajagopal & Tobin, 1991). A fluorose é particularmente conhecida em áreas vulcânicas da África Ocidental, onde há abundância em flúor, porém os efeitos da ingestão de flúor em doses elevadas não são uniformes entre indivíduos ou grupos. Alguns são mais afetados que outros, dependendo das quantidades de fluidos ingeridos e da composição da dieta alimentar (Underwood, 1977 apud Rajagopal & Tobin, 1991). Uma dieta rica em cálcio e em gorduras animais (leite e queijo, por exemplo) é fundamental para a atenuação dos efeitos danosos do F. No Chile, um aumento de 104% na taxa de mortalidade de crianças subnutridas foi atribuída ao envenenamento ou à sensibilidade ao flúor, acompanhadas por deficiências da dieta (Sonnenborn, 1982 em Rajagopal e Tobin, 1991). Em certas regiões da Índia meridional, a dieta da população é baseada quase que exclusivamente no sorgo. Ali são relatados o escurecimento dos dentes (fluorose dentária), acompanhado por sérias defor-

midades esqueléticas e enrijecimento da coluna (Underwood, 1977 apud Rajagopal & Tobin, 1991). No Brasil, manifestações agudas de fluorose dentária foram constatadas na localidade de Urussanga, situada na região mineradora de fluorita do Estado de Santa Catarina, em virtude do suprimento de água potável à população ter sido feito através de poço artesiano, com teores que atingiam até 1.200 mg/l F (Amarante, com. pessoal, 1993). Em condições de poluição elevada, os fluoretos atmosféricos podem ser os principais responsáveis pela fluorose dentária ou mesmo fluorose esquelética (OMS, 1986).

O ESCUDO PARANAENSE

Síntese da Geologia

O Estado do Paraná (Figura 1) divide-se em quatro compartimentos geológico-geomorfológicos: Litoral, Primeiro, Segundo e Terceiro planaltos (Figura 2.a.). Interessanos, aqui, apenas o Primeiro Planalto, já que engloba quase que integralmente o Escudo Paranaense (Figura 2.b.), onde foram coletadas todas as amostras aqui consideradas (Figura 2.c.).

A região denominada de Escudo Paranaense constitui o extremo sul do cinturão móvel da Ribeira, pertencente ao ciclo Brasileiro (Cordani & Britto Neves, 1982, apud Soares, 1987). Toda a sua estruturação é feita segundo direções preferenciais, aproximadamente, N45E. Nesse quadro tectônico, o grande falhamento transcorrente Lancinha é uma feição de deformação das mais importantes, à qual estão associados intensos fenômenos mineraliza-



Figura 1 - Mapas de localização do Estado do Paraná.

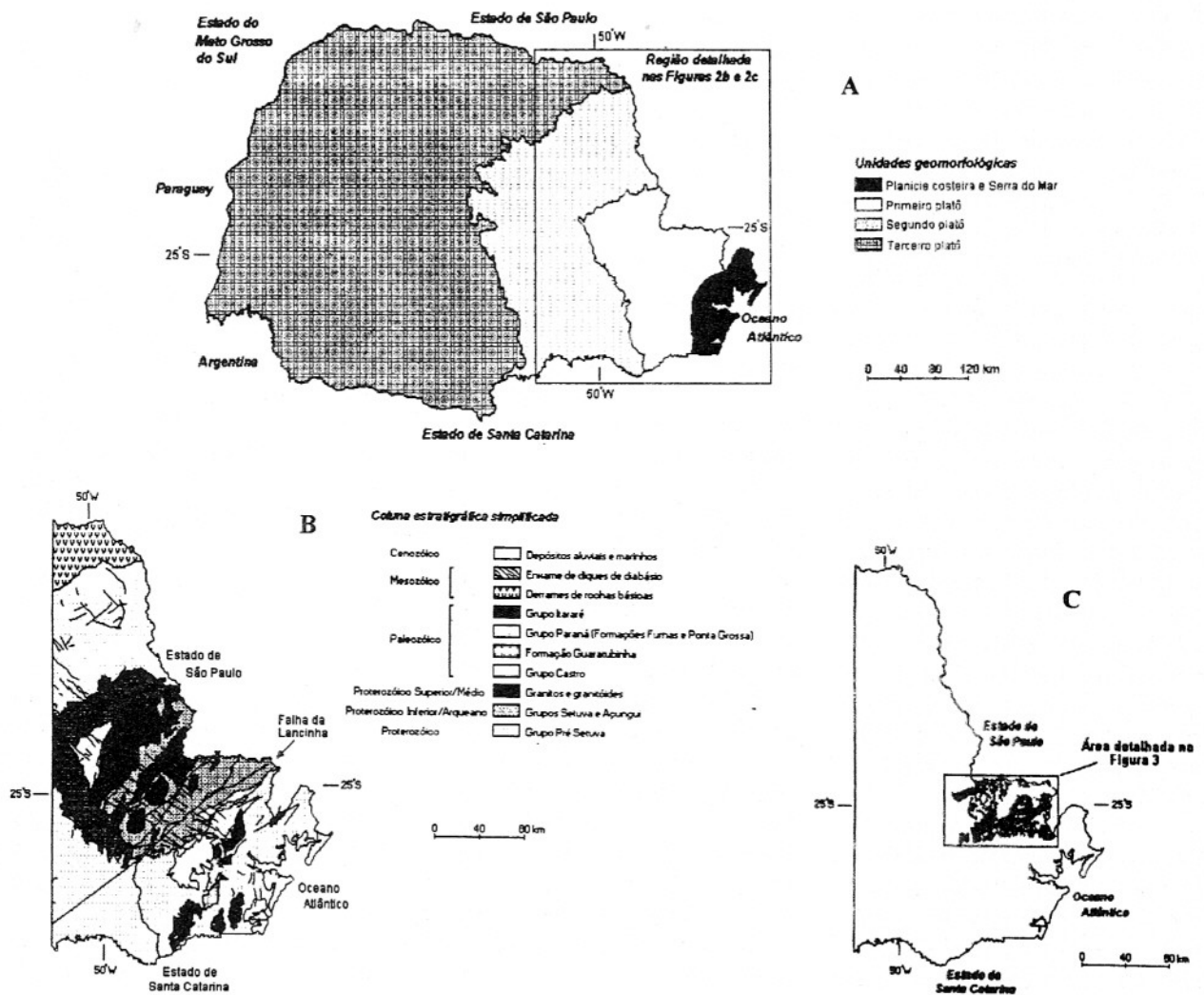


Figura 2 - (a) Compartimentação geomorfológica do Estado do Paraná. modif SEAB-ITCF (1987); (b) Mapa geológico simplificado do Escudo Paranaense. modif MINEROPAR-DNPM (1989); (c) Mapa de localização das regiões amostradas.

dores a diversos elementos.

Segundo Soares (1987), essa estruturação tectônica, com fortes cisalhamentos e dobramentos de baixos ângulos, promove uma intensa lenticularização dos conjuntos litológicos e reempilhamentos estratigráficos. Tal conjunto de fatores veio atuar como complicador da tarefa do entendimento da estratigrafia original. Ainda segundo o mesmo autor, o Escudo Paranaense é composto por dois domínios distintos:

a. *Complexo Pré-Setuva (Arqueano e Proterozóico Inferior)* - situado na porção de SE do Escudo Paranaense é composto por rochas infra-crustais arqueano-proterozóicas, constituídas por núcleos gnáissico-migmatíticos na fácies anfibolítica e submetidos a eventos deformacionais superpostos e de ação principalmente dúctil.

b. *Grupos Setuva (Proterozóico Médio), Açunguí (Proterozóico Superior), Formação Camarinha (Eo-Paleozóico), Grupo Castro e Formação Guaratubinha (Paleozóico)* - situados na porção central e NW do Escudo Paranaense; constituídos por seqüências metamórficas de baixo a médio graus, originados de uma prolongada sucessão de eventos vulcano-sedimentares. O magmatismo varia do básico ao ácido, passando pelo intermediário. Os episódios deposicionais são de natureza clássica e química, representados por conglomerados, arenitos, siltitos, argilitos e calcários.

Todo esse conjunto sofreu, durante o ciclo Brasileiro (cerca de 560 milhões de anos), a intrusão de numerosos corpos de composição granitóide, que afloram sob a forma de dorsais batolíticas e corpos de menores dimensões.

Durante o Mesozóico

(cerca de 130 m.a.), intenso vulcanismo fissural de natureza básica, relacionado aos derrames da Bacia do Paraná, manifesta-se sob a forma de diques de diabásio de direção geral N45E. Ainda no Mesozóico (cerca de 70 m.a.), ocorreu o posicionamento de diversas intrusões de natureza alcalino-carbonatítica, por vezes mineralizadas a Fe, F, P e ETR.

A Província de Fluorita do Paraná

As mineralizações de fluorita no Escudo Paranaense são conhecidas, há várias décadas, em jazimentos de tipologias variadas como estratiformes e "stratabound" em metassedimentos carbonatados, encaixados como restos de teto em corpos granitóides ou então relacionados a intrusões alcalino-carbonatíticas. Tais jazimentos foram objeto de exploração e pesquisa mineral tendo sido definidas três jazidas importantes: Volta Grande (Felipe, 1980, 1981, 1986; Felipe & Biondi, 1983) e Mato Preto (Mattos, 1989), ambas no Município de Cerro Azul e com lavra em operação, e Sete Barras (Mattos, 1989), no município de Adrianópolis, com lavra paralisada. Diversas outras ocorrências e indícios de fluorita sem expressão econômica, foram detectadas e pesquisadas numa área de aproximadamente 1.000 km², na região do Vale do Rio Ribeira, tais como Bráz (Mattos, 1989), Barra do Itapirapuã (Oliveira, 1986), Lageado Grande (Felipe & Oliveira, 1986) e São Francisco. O flúor está presente, ainda, em outras localidades na forma de fluorita, associada às mineralizações de ouro no granito Passa Três (Piekarz, 1992), sob a

forma de zinnwaldita nos graissens e albitos mineralizados a cassiterita e wolframita do Cantagalo (Fritzens Jr, 1986; Licht & Oliveira, 1989, 1990), e ainda em inúmeras ocorrências e indícios de fluorita dispostos ao longo de estruturas alinhadas na direção NE, como a Falha do Putunã. Essa zona falhada recebeu um aporte significativo de fluidos fluoretados, acompanhando fenômenos de graisenização com mineralizações a estanho (cassiterita) e tungstênio (wolframita) que ali ocorrem, nas localidades do Paraíso, Cantagalo e Nagib Silva.

Além desses dados obtidos à superfície no Vale do Ribeira, diversos poços profundos perfurados em outras regiões do Estado do Paraná, com o propósito de abastecimento d'água, têm apresentado teores elevados de flúor, como por exemplo o da região urbana de Londrina que atingiu o aquífero Botucatu a cerca de 900 metros e que mostrou teores de 12 mg/l F. No entanto, em um outro poço perfurado na localidade de Tamarana, nas proximidades da cidade de Londrina, não foi detectado flúor na água proveniente do mesmo aquífero.

OS DADOS

Para o presente trabalho, foram utilizados 2.270 resultados analíticos de flúor, obtidos em 1.198 amostras de sedimentos ativos de drenagem e 1.072 amostras de concentrados de bateia provenientes de 11 projetos de exploração geoquímica voltados à prospecção mineral, executados pela Mineropar. As amostras de sedimentos ativos de drenagem foram analisadas na fração menor que 80 mesh (0,177 mm) e as amostras de

concentrados de bateia dos sedimentos de drenagem foram pulverizadas a menos que 200 mesh (0,074 mm). O procedimento analítico foi o de fusão alcalina, com determinação por eletrodo de íon específico.

A Tabela 1 apresenta um sumário estatístico dos grupos de dados utilizados. Os teores médios mais elevados estão relacionados aos projetos onde a mineralização de fluorita apresenta condicionamento geológico semelhante (*roof pendants* de metassedimentos carbonáticos em granitos) ao das regiões de Volta Grande, onde se localiza a mina de fluorita homônima, e da Barra do Itapirapuã.

Das 2.270 amostras, 800 apresentaram teores maiores que 500 ppm F e 208 delas mostraram teores maiores que 1.000 ppm F. A integração dos dados obtidos em dois tipos de amostras não produziu distorções nos mapas geoquímicos, visto que os teores se distribuem de forma, surpreendentemente homogênea, independente do tipo de amostra. Os teores de flúor nas

amostras de concentrados de bateia variam entre <30 ppm F até 6.900 ppm F, e nas amostras de sedimentos de drenagem (< 80 mesh) desde 92 ppm F até 8.450 ppm F. O máximo teor obtido foi de 8.450 ppm F numa amostra de sedimento ativo de drenagem (sem concentração em bateia) na região da atual mina de Volta Grande, município de Cerro Azul.

De cada um dos grupos de dados considerados, foram selecionadas as amostras cujos teores excederam 4 unidades padrão reduzidas (z_i) dentro do respectivo grupo amostral (Tabela 2). Isso significa que os pontos de amostragem apresentados na Tabela 2 são *outliers* ou teores claramente anômalos e constituem-se em focos de áreas fluoranômalas sugeridas para investigações sanitárias.

CARTOGRAFIA GEOQUÍMICA

A cartografia das tendências geoquímicas foi feita com os teores originais, sem qualquer tratamento ou

homogeneização. Os mapas em tons de cinza (Figuras 3 e 4) foram produzidos com o software ALKEMIA, desenvolvido no Serviço Geológico da Finlândia (Ahlsved et al., 1991; Koljonen et al., 1992). Os teores de F, obtidos a partir de uma malha irregular de amostragem, foram interpolados e suavizados para uma malha regular de 200 m x 200 m, na Figura 3, e 80 m x 80 m, na Figura 4. Os valores da malha regular foram calculados usando um algoritmo de mediana móvel ponderada, numa janela circular (4 km, na Figura 3, e 2 km, na Figura 4). O ponderador w para cada amostra foi calculado usando a função de Butterworth:

$$w = 1 / (1 + d/d_0)^2$$

onde d = distância entre o ponto observado e o dentro da janela circular.

d_0 = parâmetro que controla a declividade da curva da função.

Os tons de cinza dos pixels especificam a concen-

Tabela 1 - Sumário estatístico dos dados analíticos de flúor para os projetos considerados.

Projeto	N	Média aritmética	
		F (ppm)	Desvio padrão F (ppm)
Capivari Pardo	315	117	151
Capivari Pardo (verif. anom.)	221	221	167
Granitos	80	218	221
Anhangava	103	243	381
Paraíso	78	148	66
Cantagalo	214	493	936
Nagib Silva	508	317	176
Barra do Itapirapuã	103	630	753
Volta Grande	118	625	235
Volta Grande	484	939	620
Canha Carumbé	46	151	562
Total	2.270		

Tabela 2 - Listagem dos teores elevados e considerados como outliers ($>4z$) em cada grupo de dados.

Projeto	UTM Leste (m)	UTM Norte (m)	F (ppm)
Capivari Pardo	750125.00	7216313.00	755
Capivari Pardo	738375.00	7217113.00	846
Capivari Pardo	738400.00	7217450.00	1115
Capivari Pardo	747138.00	7216950.00	1200
Capivari Pardo (verif. anom.)	720940.00	7231290.00	1262
Granitos	677275.00	7244550.00	1300
Canha Carumbé	695125.00	7261225.00	3200
Cantagalo	720240.00	7230700.00	6100
Cantagalo	719820.00	7230250.00	6300
Cantagalo	720530.00	7231110.00	6900
Barra do Itapirapuã	679975.00	7267250.00	7000
Anhangava	679975.00	7267250.00	7000
Volta Grande	660213.00	7251775.00	7080
Volta Grande	678563.00	7258800.00	8206
Volta Grande	659700.00	7251700.00	8450

tração do flúor calculado para o ponto na malha regularizada. Os mapas tem quatro classes de tons de cinza, variando desde o cinza claro ao cinza escuro. Os limites das classes foram selecionados com base na distribuição dos teores de F suavizados. A área interpolada excede a área amostrada, assim os limites geográficos do nível de tons de cinza foram delimitados nos mapas com um nível máscara. O nível máscara é composto por quadrados de 4 km de lado, cujo centro coincide com cada ponto original de amostragem. Dados vetoriais, como rios e alinhamentos geológicos, bem como símbolos representando as minas e ocorrências de fluorita foram superimpostos ao nível de tons de cinza, já geograficamente filtrado.

Três áreas bastante distintas estão aparentes no mapa geoquímico (Figura 3). A noroeste, coincidindo com a região que abriga as mineralizações de fluorita, ressalta-se uma ampla região fluoranômala com teores frequentemente maiores que 400 ppm F

(Figura 4). As mineralizações de fluorita conhecidas fazem com que os teores de flúor atinjam 1.000 ppm ou mais. Os teores elevados em flúor estão relacionados com a presença abundante de fluorita e os produtos solúveis de seu intemperismo.

Na região central do mapa (Figura 3), fica definido um baixo panorama geoquímico onde os teores são menos salientes e, geralmente, menores que 200 ppm. No entanto, destaca-se o alinhamento SW-NE que agrupa as ocorrências de cassiterita e wolframita nos graisens do Paraíso, Cantagalo e Nagib Silva, onde o flúor está presente, principalmente, na forma de zinnwaldita e, subsidiariamente, fluorita, atingido, localmente, teores maiores que 300 ppm F.

No extremo sudeste do mapa (Figura 3), destaca-se uma grande mancha fluoranômala da Serra da Virgem Maria, relacionada a processos hidrotermais e também vulcanogênicos arqueanos (Fritzens et al., 1985), com teores maiores que 350 ppm F.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho apresenta informações inéditas sobre a concentração de flúor em amostras coletadas na região do Vale do Ribeira, Estado do Paraná. O conhecimento desses valores pode nortear pesquisas de manifestação de fluorose na população da região estudada. Considerando as implicações tóxicas discutidas precedentemente, a pesquisa dos níveis de fluoretos nas águas e ar da região em questão, e mesmo em todo o Estado do Paraná, são de extremo interesse para a vigilância à saúde da população paranaense. Apesar de não serem conhecidos ou descritos na região, pelos organismos de saúde pública, casos de intoxicação aguda causada pelo elemento estudado, recomenda-se, mesmo assim, uma investigação detalhada da possibilidade de intoxicações crônicas pela ocorrência de doses subclínicas nas imediações dos pontos focais das áreas fluoranômalas, indicados na Tabela 2.

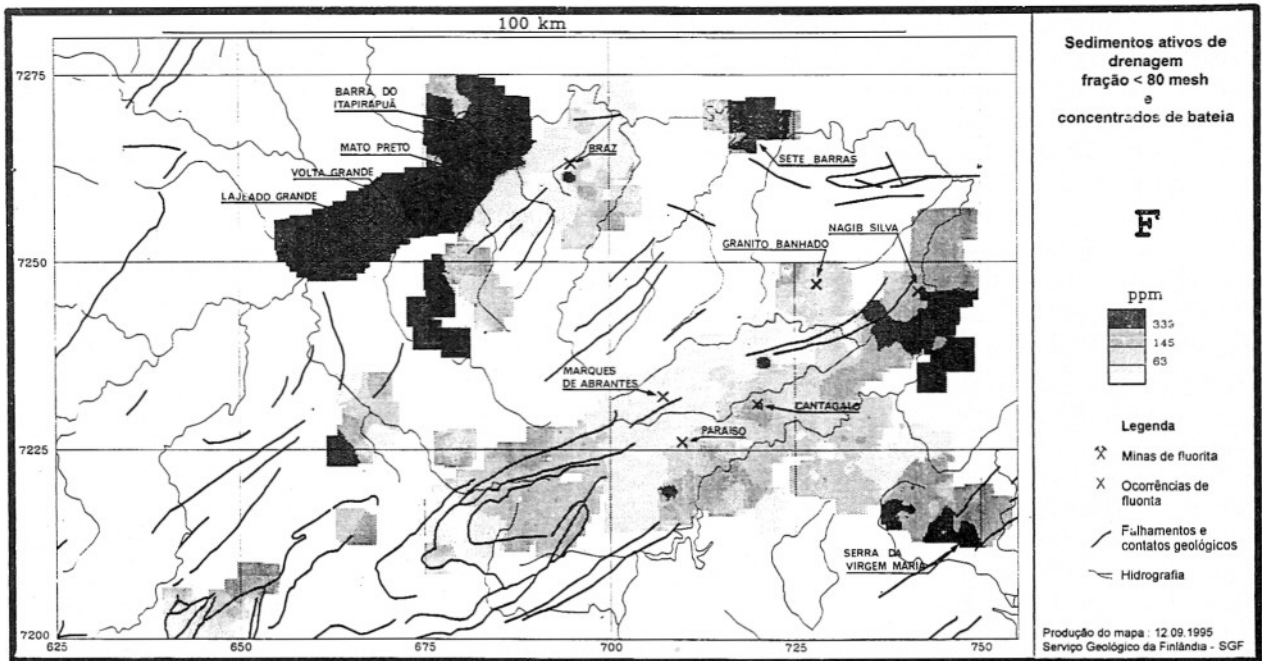


Figura 3 - Mapa geoquímico mostrando a distribuição regional dos teores de flúor.

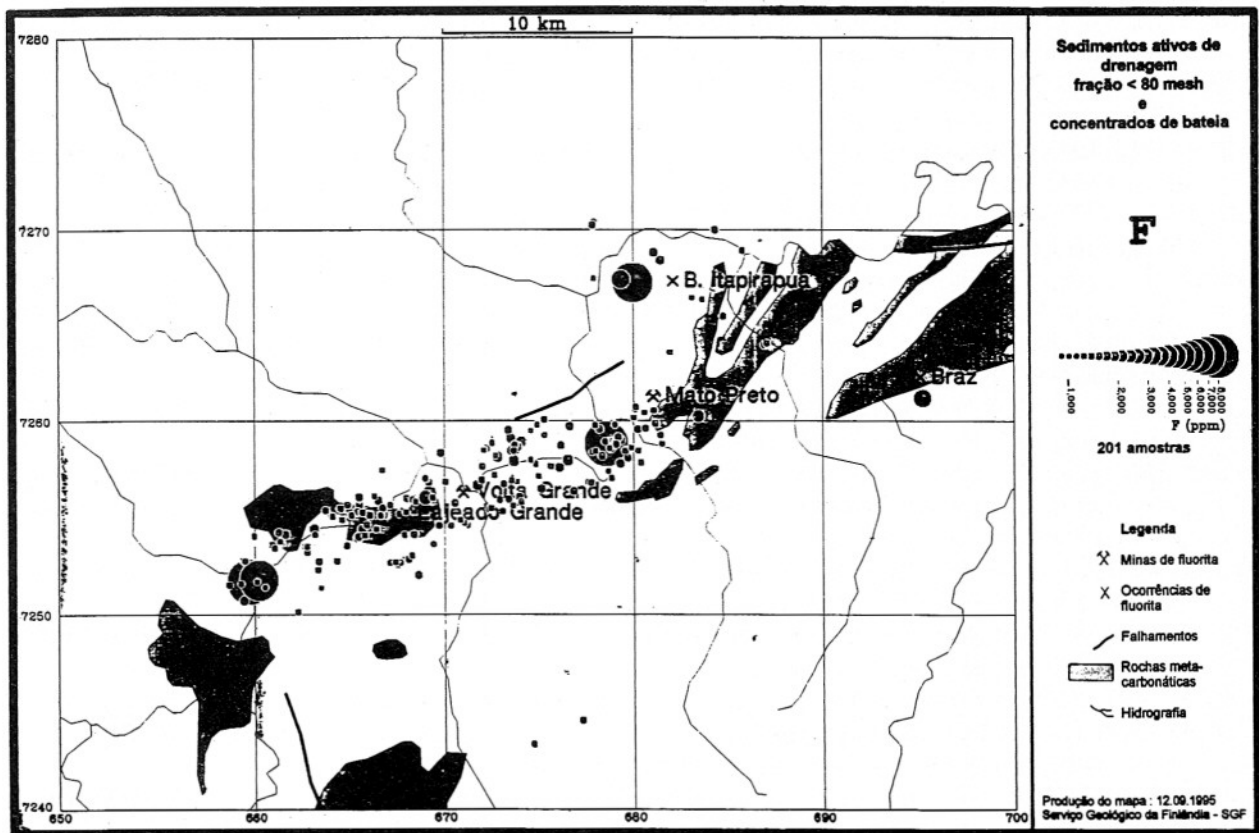


Figura 4 - Mapa geoquímico de detalhe do flúor, com a localização das minas e principais ocorrências de fluorita.

Há que se enfatizar, ainda, que os dados analíticos aqui apresentados relacionam-se a amostras de sedimentos de fundo de drenagem, onde ocorrem fluorita e outros minerais de flúor, na forma clástica. Infelizmente, não há dados analíticos de fluoreto em água em nenhuma das regiões, recomendando-se, assim, pesquisas acerca da disponibilidade do flúor na água das drenagens superficiais.

Ficam também evidentes as amplas possibilidades de utilização multidisciplinar para mapas geoquímicos regionais multielementares, obtidos a partir da coleta de amostras de sedimentos de fundo de drenagem, processadas em labora-

tório da maneira tradicionalmente utilizada nos levantamentos geoquímicos dirigidos à prospecção mineral. Entretanto, é recomendável que, nos levantamentos que tenham uma proposta de aplicação multidisciplinar, a participação de profissionais de diversas especialidades ocorra desde a fase de concepção e planejamento do projeto para que algumas adequações metodológicas sejam feitas, de modo a aumentar o poder de discriminação dos dados geoquímicos obtidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à

Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR, pela liberação dos dados analíticos aqui apresentados. O Serviço Geológico da Finlândia - SGF, e o Convênio Mineropar/SETI - SIGEP apoiaram financeiramente o estágio do primeiro autor no SGF pelo que os autores agradecem. À Dra. Lais Amarante, precursora e defensora das campanhas de bochecho com flúor nas escolas de primeiro grau do Estado do Paraná como método de prevenção das cáries, os autores agradecem e prestam uma homenagem. Aos dois revisores anônimos, os autores agradecem as sugestões e as críticas construtivas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHLSVED, C.; LAMPIO, E.; TARVAINEN, T. (1991) ALKEMIA - a VAX minicomputer database and program package for geochemical exploration. *Jour. Geoch. Exploration.*, **41**(1-2):23-28.
- ANDREWS-JONES, D.A. (1968) The application of geochemical techniques to mineral exploration. *Mineral Industries Bulletin, Colorado School of Mines*, **2**(6):1-31.
- AMARANTE, L.M. (1982) Programa Saúde Escolar - Aplicação Tópica de Flúor - Bochecho. SES/PR. Curitiba. 32 p. inédito.
- BGS - BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (1991) Regional geochemistry of the East Grampians area. BGS. Nottingham. 95 p.
- COOPER, L.F.; BARBER, E.M.; MITCHELL, H.S.; RYNBERGEN, H.J.; GREENE, J.C. (1962) Nutrition in health and disease. 14 ed. J.B. Lippincott Co. Philadelphia. 615 p.
- DARNLEY, A.G.; BJÖRKLUND, A.; BOLVIKEN, B.; GUSTAVSSON, N.; KOVAL, P.; PLANT, J.A.; STEENFELT, A.; TAUCHID, M.; XUEJING, X (1995) A Global geochemical database. Recommendations for International Geochemical Mapping. Final Report of IGCP Project 259. IUGS - UNESCO - IAEE - RS. Paris. 122 p.
- EKSTRAND, J. (1995) Ampliação dos efeitos do fluoreto. In: Bowen, W. & Tadak, L.A. (1995) Cariologia para a década de 90. Ed. Santos. São Paulo. p. 409-420.
- FEJERSKOV, O.; THYLSTRUP, A.; LARSEN, M.J. (1981) Rational use of fluorides in caries prevention. A concept based on possible cariostatic mechanism. *Acta Odontol. Scand.* **39**(4):241-249.
- FEJERSKOV, O.; BAELUM, V.; MANJI, F.; MOLLER, I. (1994) Fluorose dentária: um manual para os profissionais da saúde. Ed. Santos. São Paulo. 1 ed. p 122.
- FELIPE, R.S. (1980) Relatório preliminar da fluorita de Volta Grande: Etapa I e II. MINEROPAR. Curitiba. "não paginado". 3 mapas. Inédito
- FELIPE, R.S. (1981) Fluorita Volta Grande. MINEROPAR. Curitiba. 28 p, 9 mapas. Inédito
- FELIPE, R.S. (1986) Mapeamento geológico e avaliação das anomalias de flúor e ouro: relatório de etapa. MINEROPAR. Curitiba. 25 p, anexos. Inédito.
- FELIPE, R.S. & BIONDI, J.C. (1983) Fluorita de Volta Grande: geologia. MINEROPAR. Curitiba 2 v. Inédito
- FELIPE, R.S. & OLIVEIRA, L.M. (1986) Relatório de etapa - Fluorita Lageado Grande. MINEROPAR. Curitiba. 20 p, 20 mapas. Inédito.
- FRITZSONS Jr., O.; BIONDI, J.C.; PIEKARZ, G.F. (1985) Verificação das anomalias geoquímicas

- na área do Capivari-Pardo e antiforme Setuva. MINEROPAR. Curitiba. 4 v. Inédito.
- FRITZSONS Jr., O. (1986) Prospecção de detalhe no Alvo Sn-Cantagalo. Fase 1: relatório de etapa. Texto e anexos. MINEROPAR. Curitiba. 51 p, 12 mapas. Inédito.
- KOLJONEN ,T.; GUSTAVSSON, N.; NORAS, P.; TANSKANEN ,H. (1989) Geochemical Atlas of Finland: preliminary aspects. Jour. Geoch. Exploration. **32**(1-3):231-242.
- KOLJONEN ,T.; GUSTAVSSON, N.; NORAS, P.; TANSKANEN, H. (1992) Sampling, analysis, and data processing. In: KOLJONEN, T. (ed.) The geochemical atlas of Finland. Geol. Survey of Finland. 218 p.
- LAHERMO, P., SANDSTRÖM, H.; MALISA ,E. (1991) The occurrence and the geochemistry of fluorides in natural waters in Finland and East Africa, with references to their geomedical implications. Jour. Geoch. Exploration. **41**:65-79.
- LICHT, O.A.B. & OLIVEIRA, L.M. (1989) Prospecção geoquímica de mineralizações estaníferas na região de Capivari Pardo, Paraná, Brasil. Anais do II Congresso Brasileiro de Geoquímica. Sociedade Brasileira de Geoquímica. p 99-109.
- LICHT, O.A.B. & OLIVEIRA, L.M. (1990) Exploração geoquímica de graisens mineralizados a Sn - W na região de Capivari Pardo, Estado do Paraná, Brasil. Anais do 1er. Congreso Uruguayo de Geologia. Sociedad Geologica del Uruguay. p 103.
- MATTOS, L. H. (1989) Jazidas de fluorita no Vale do Rio Ribeira. DNPM. Curitiba. 15 p. inédito.
- MINEROPAR - Minerais do Paraná S.A. & DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral (1989) Mapa Geológico do Estado do Paraná. MINEROPAR & DNPM. Curitiba. 1 mapa.
- OLIVEIRA, L.M. (1986) Projeto Fluorita - Itapirapuã. Relatório Parcial de Etapa (Prospecção de detalhe). MINEROPAR. Curitiba. 11 p, anexos. Inédito.
- OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (1986) Le bon usage des fluorures pour la santé de l'homme. OMS. Paris. 131 p.
- PIEKARZ,G.F. (1992) O granito Passa Três - PR e as mineralizações auríferas associadas. Universidade Estadual de Campinas (Dissertação de Mestrado). Campinas. 221 p.
- RAJAGOPAL, R. & TOBIN, G. (1991) Fluoride in drinking water: a survey of expert opinions. Environ. Geochem. and Health. **13**(1):3-13.
- RANKAMA, K. & SAHAMA, TH.G. (1954) Geoquímica. Aguilar, S.A. de Ediciones. Madrid. 862 p.
- RIBAS, S.M. (1986) Projeto Marquês de Abrantes. Prospecção de detalhe. MINEROPAR. Curitiba. 25 p. anexos. Inédito.
- SEAB - Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Paraná & ITCF - Instituto de Terras, Cartografia e Florestas (1987) Atlas do Estado do Paraná. SEAB & ITCF. Curitiba. 73 p.
- SOARES, P.C. (1987) Seqüências tecto-sedimentares e tectônica deformadora no centro oeste do Escudo Paranaense. Atas do III Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia. Sociedade Brasileira de Geologia. **2**:743-771.
- WEBB,J.S. (1975) Environmental problems and the exploration geochemist. Geochemical Exploration 1974. In: Elliot, I.L. & Fletcher, W.K. (ed.) Developments in economic geology. Special Vol 1. Elsevier Scientific Publ. Co. Amsterdam. p. 5-17.
- WILLIAMSON, M.M. (1953) Endemic dental fluorosis in Kenya. East African Medical Journal. **30**(4):217-233.