



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE MINERALOGIA E PETROLOGIA**



**ROBERTA DE ANDRADE PANDOLFO**

**CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E QUÍMICA DE ROCHAS VESICULARES  
DA FORMAÇÃO SERRA GERAL E SEU POTENCIAL PARA  
REMINERALIZAÇÃO DE SOLOS**

**Porto Alegre  
2021**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**ROBERTA DE ANDRADE PANDOLFO**

**CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E QUÍMICA DE ROCHAS VESICULARES  
DA FORMAÇÃO SERRA GERAL E SEU POTENCIAL PARA  
REMINERALIZAÇÃO DE SOLOS**

Trabalho de conclusão de curso de Geologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, apresentado na forma de monografia como requisito para obtenção do título de bacharelado em Geologia.

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup> Dra. Cassiana Roberta Lizzoni Michelin

Porto Alegre, 2021

### CIP - Catalogação na Publicação

Pandolfo, Roberta de Andrade

Caracterização petrográfica e química de rochas vesiculares da Formação Serra Geral e seu potencial para remineralização de solos / Roberta de Andrade Pandolfo. -- 2021.

120 f.

Orientadora: Cassiana Roberta Lizzoni Michelin.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Pó de rocha. 2. Remineralização. 3. Zeolitas. 4. Sustentabilidade. I. Michelin, Cassiana Roberta Lizzoni, orient. II. Título.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Geociências  
Departamento de Mineralogia e Petrologia  
Curso de Graduação em Geologia

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso intitulado “CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E QUÍMICA DE ROCHAS VESICULARES DA FORMAÇÃO SERRA GERAL E SEU POTENCIAL PARA REMINERALIZAÇÃO DE SOLOS” elaborado por ROBERTA DE ANDRADE PANDOLFO como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

---

Profa. Dra. Lauren da Cunha Duarte

---

Profa. Dra. Maria Lidia Medeiros Vignol-Lelarge

---

MSc. Isaque Conceição Rodrigues da Silva

Porto Alegre, julho de 2021

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor, por me conceder vida nova e esperança eterna por meio de Cristo, por me dar entendimento e moldar o meu caráter. A Ele sejam a honra e a glória para sempre.

À Neida, minha mãe, por pacientemente me mostrar novas oportunidades de estudo, por reafirmar meu potencial e pelo interesse em observar amostras de mão na lupa binocular. É lindo ver o Senhor aperfeiçoando o teu coração. Te amo.

Ao Jandir, meu pai, por estar ativamente envolvido durante a faculdade, prestando todo o suporte necessário, fazendo semanalmente o trajeto Novo Hamburgo-Porto Alegre e por ter me apresentado o Evangelho da Graça. À Tere, minha madrastra, por acompanhar todo o processo e por ter ouvidos acolhedores. A ambos pelos jejuns e intercessões constantes.

Ao Júnior, meu namorado, por me honrar, pela sua nobreza de caráter, pelas conversas edificantes e pela humildade de buscar seu desenvolvimento pessoal comigo. Sou grata por tamanha paciência e disposição, especialmente nos momentos finais de elaboração desta monografia, e pelas caronas às pressas de Novo Hamburgo a Porto Alegre.

Ao Davi e ao Gustavo, meus irmãos, e a todos os familiares e irmãos na fé que levantaram discussões interessantes sobre geodos, dinossauros e outras questões geológicas.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Cassiana, por tanta disposição e entusiasmo ao longo de dois anos de bolsa de iniciação científica, pela agilidade na orientação desta monografia e pela estimulante troca de ideias.

Ao Prof. Dr. Heinrich Theodor Frank, pela concessão de amostras de mão da Pedreira Municipal de Morro Reuter e pela viabilização da lupa binocular e do microscópio.

Ao Vinícius, à Pâmela e à Marila, pelas muitas risadas e desabafos, pela parceria nas saídas de campo e no mapeamento e pelos incontáveis cafés da tarde no Chic's.

Ao Paul, meu querido amigo e irmão na fé, pelas conversas edificantes, pela prontidão em me ajudar a toda hora e pelo auxílio diligente na elaboração do abstract.

À Nathalia e à Betina, pela amizade de longa data e pela conexão sem julgamentos.

Ao Michel, ex-professor de geografia do cursinho pré-vestibular, por ter me inspirado na decisão de cursar geologia.

*Não fiquem lembrando das coisas passadas, nem pensem nas coisas antigas. Eis que faço uma coisa nova. Agora mesmo ela está saindo à luz. Será que vocês não o percebem? Eis que porei um caminho no deserto e rios nos lugares áridos.*

*(Isaías 43:18-19)*

*Portanto, se alguém está em Cristo, é nova criação. As coisas antigas já passaram; eis que surgiram coisas novas!*

*(2 Coríntios 5:17)*

*E aquele que estava assentado no trono disse: — Eis que faço novas todas as coisas.*

*E acrescentou:*

*— Escreva, porque estas palavras são fiéis e verdadeiras.*

*(Apocalipse 21:5)*

## RESUMO

Diversos impactos ambientais decorrem da aplicação excessiva de fertilizantes solúveis, comprovando a urgência de alternativas para nutrir o solo que sejam menos agressivas ao ecossistema. A utilização de rochas para repor nutrientes ao substrato, conhecida como rochagem, é uma técnica emergente que visa satisfazer esse propósito de modo sustentável, podendo ser, ainda, uma opção para descartar apropriadamente rejeitos de mineração. A presença de cavidades preenchidas por zeolitas é comum nas rochas da Formação Serra Geral (FSG) e é desfavorável para a construção civil, de modo que essas litologias são normalmente dispostas na pilha de rejeito. Nesse sentido, esta pesquisa investiga o potencial remineralizador de rochas básicas a intermediárias da FSG, que contêm vesículas preenchidas por zeolitas, em três localidades: Pedreira Incopel, Pedreira Municipal de Morro Reuter e São Martinho da Serra. A Instrução Normativa n° 5 de 10 de março de 2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) determina que rochas eficientes na reposição de nutrientes ao substrato atendem a alguns critérios estabelecidos pelo órgão, sendo considerados neste trabalho os de caráter químico e mineralógico. A metodologia empregada consistiu em análises químicas (FRX e ICP-MS) e mineralógicas (petrografia, DRX e MEV) a fim de caracterizar tanto as rochas quanto as zeolitas para, posteriormente, comparar esses dados com os requisitos do MAPA. Os resultados demonstraram que as litologias são basaltos e andesitos basálticos com grau de alteração moderado, indicando que os minerais ainda preservam seus nutrientes, e que as zeolitas mais frequentes nas áreas de estudo incluem chabazita, clinoptilolita, escolecita, estilbita, heulandita e laumontita. Relativo aos quatro critérios do MAPA considerados nesta pesquisa, as rochas da Pedreira Incopel enquadram-se completamente; as rochas da Pedreira Municipal de Morro Reuter foram verificadas em apenas dois parâmetros devido à carência de dados. Cerca de 66% das amostras analisadas em São Martinho da Serra apresentam algum empecilho para a remineralização de solos ( $K_2O$  insuficiente ou teor de Hg acima do permitido), enquanto 33% satisfazem os quatro critérios. Portanto, aconselha-se o prosseguimento das pesquisas nas três regiões de estudo para classificar completamente as litologias nos requisitos do MAPA, para especificar o pH de abrasão e a granulometria e para garantir maior robustez estatística; ainda, o teste agrônômico em casa de vegetação é encorajado a fim de confirmar o potencial remineralizador das rochas. Verificou-se, ainda, que a presença de zeolitas nas rochas básicas a intermediárias contribui significativamente com nutrientes essenciais às plantas, sendo, portanto, benéfica para esse fim.

**Palavras-chave:** Pó de rocha. Remineralização. Zeolitas. Sustentabilidade.

## ABSTRACT

Several environmental impacts result from excessive application of soluble fertilizers, thereby proving the urgency for alternatives that are less aggressive to the ecosystem to nourish the soil. The use of rocks to replenish nutrients of the substrate, known as stonemeal, is an emerging technique that aims to meet this purpose in a sustainable way. This method can also be an option to properly dispose of mining tailings. The common presence of cavities filled by zeolites in rocks of the Serra Geral Formation (SGF) renders them unfavorable for civil construction. Hence, such lithologies are normally disposed of in piles. In this regard, the present research investigates the remineralizing potential of basic to intermediate rocks of the above-stated formation that contain vesicles filled with zeolites in three locations: Incopel Quarry, Municipal Quarry of Morro Reuter and São Martinho da Serra. This work took into consideration the Normative Instruction No. 5 of March 10, 2016 of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA), which determines that efficient rocks for substrate nutrient replacement meet some criteria, being considered in this research those of chemical and mineralogical character. The methodology used consisted of chemical (FRX and ICP-MS) and mineralogical (petrography, DRX and MEV) analyses in order to characterize the rocks and zeolites. These data were then compared with the requirements of MAPA. The results showed lithologies of basalts and basaltic andesites with a moderate degree of alteration, indicating minerals preservation of nutrients. The most frequent zeolites in the studied areas include chabazite, clinoptilolite, scolecite, stilbite, heulandite and laumontite. The rocks of the Incopel Quarry meet MAPA criteria for remineralizers considered in this research. Due to lack of data, the lithologies of the Municipal Quarry of Morro Reuter were verified in only two parameters. About 66% of the samples analysed in São Martinho da Serra present some obstacle to the remineralization of soils (insufficient  $K_2O$  or Hg content above the permitted level), whereas 33% satisfy the four criteria. Thus, further studies in these three locations are encouraged to specify the abrasion pH and particle size and to ensure statistical robustness. Finally, greenhouse pot experiments are suggested in order to confirm the remineralizing potential of rocks. It was also verified that the presence of zeolites in basic to intermediate rocks significantly contributes with essential nutrients to the plants.

**Keywords:** Rock powder. Remineralization. Zeolites. Sustainability.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Mapa geológico da Bacia do Paraná no Estado do Rio Grande do Sul, com a distribuição das litologias ácidas e básicas. Modificado de Hartmann & Duarte (2020).....23
- Figura 2.** Imagem aérea com a distribuição das duas pedreiras no Rio Grande do Sul – Pedreira Incopel, em Estância Velha, e Pedreira Municipal de Morro Reuter, na cidade homônima – e a localização do município de São Martinho da Serra. Modificado de Google Earth (2021). Legenda: PI: Pedreira Incopel; PMMR: Pedreira Municipal de Morro Reuter; SMS: São Martinho da Serra.....24
- Figura 3.** Mapa simplificado do posicionamento e da extensão da Bacia do Paraná no contexto da América do Sul. Modificado de Michelin (2014).....29
- Figura 4.** Mapa simplificado de localização da Formação Serra Geral no contexto da Bacia do Paraná, com a reconstituição da posição do continente africano. Extraído de Frank (2008)...31
- Figura 5.** Estrutura cristalina da heulandita, com vista segundo os três eixos cristalográficos (XYZ). Modificado da Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC) (2007).....34
- Figura 6.** Mapa de solos do Rio Grande do Sul. Modificado de CPRM (2020).....39
- Figura 7.** Tendências históricas do consumo de fertilizantes no Brasil entre 1961 e 2018. Modificado da International Fertilizer Association (IFA) (2019).....41
- Figura 8.** Esquema simplificado do processo de confecção de lâminas delgadas. Modificado de Sturm (2010).....49
- Figura 9.** Desenho esquemático do fenômeno de difração de raios-X quando a lei de Bragg é satisfeita (esquerda). Os planos cristalinos identificados estão representados no difratograma (direita). Modificado de Hinrichs (2014).....53
- Figura 10.** Desenho esquemático do funcionamento de um espectrômetro de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Modificado de Gilstrap (2009).....55

- Figura 11.** Detalhe da geração de íons positivos no plasma. Modificado de Thomas (2004).....56
- Figura 12.** Frente de lavra voltada para SW. Fotografia na orientação NW-SE, com o espesso derrame explorado em degraus (A-E), a duna interderrame (F) e o derrame posterior (G). Extensão horizontal da imagem: 250 m.....58
- Figura 13.** Esquema da frente de lavra da Pedreira Incopel. (a) Vista em planta da área total da pedreira, incluindo a frente de lavra não mais explorada (a oeste). (b) Esquema da frente de lavra voltada para SW, atualmente explorada, ilustrando a setorização do afloramento em vista frontal.....61
- Figura 14.** Imagem da base vesicular na orientação NW-SE. As setas amarelas indicam dois aglomerados elipsoidais de calcita (5 cm de diâmetro no eixo maior), alongados lateralmente, que ocorrem esparsamente na base. A seta azul indica uma porção de vesículas esféricas, preenchidas parcial ou totalmente por minerais verde-garrafa. A linha tracejada vermelha indica o limite entre a base do Derrame A e as rochas sedimentares, sendo perceptível uma pequena depressão (feição de afundamento da lava) abaixo das setas amarelas. Marreta: 28 cm.....62
- Figura 15.** Imagem do setor sem vesículas na orientação NW-SE, evidenciando o fraturamento aleatório e a ausência de vesículas. Marreta: 28 cm.....62
- Figura 16.** Imagem do topo vesicular (TV) na orientação NW-SE. (a) Vista geral. A linha tracejada delimita o TV, e as setas indicam os níveis de segregação. Altura do observador: 1,85 m. (b) A linha tracejada amarela mostra o limite do TV, e a preta separa a ZVI e a ZVS. (c) Detalhe de um nível de segregação. É lateralmente contínuo, por vezes sinuoso e contém vesículas achatadas horizontalmente e preenchidas por zeolitas.....63
- Figura 17.** Amostras de mão coletadas nos diferentes setores do Derrame A, na Pedreira Incopel. (a) Base vesicular (BV). (b) Setor sem vesículas (SSV). (c) Topo vesicular (TV), amostra da zona vesicular inferior (ZVI). (d) Topo vesicular (TV), amostra da zona vesicular superior (ZVS).....65
- Figura 18.** Feições em rochas da Pedreira Municipal de Morro Reuter. (a) Amostra cujas vesículas representam cerca de 30% da rocha. (b) Superfície de alteração ao redor de uma

vesícula parcialmente preenchida por estilbita; à esquerda, calcita; à direita, agregados submilimétricos de argilominerais verdes.....66

**Figura 19.** Vesículas na Pedreira Municipal de Morro Reuter. (a) Cavidades vazias revestidas por argilominerais de cor amarelo ocre; a seta amarela indica um cristal de heulandita alaranjada com hábito de sela desenvolvido dentro de uma vesícula. (b) Laumontita desidratada e de aspecto esfarelento preenchendo completamente cavidades esféricas e milimétricas.....67

**Figura 20.** Espécies de zeolitas encontradas na Pedreira Municipal de Morro Reuter. Legenda: Sco: escolecita; Stb: estilbita. (a) Escolecita com hábito acicular. (b) Escolecita incolor, formando prismas longos. (c) Estilbita incolor, tendendo ao hábito de gravata-borboleta. (d) Estilbita com apenas a metade das gravatas-borboleta, com topo terminando em ponta-de-lança.....68

**Figura 21.** Cavidades da BV com diferentes preenchimentos. A vesícula maior é preenchida por um mineral de textura maciça e tem borda de alteração de cor caramelo. As vesículas menores são preenchidas por um mineral verde-garrafa exibindo textura microgranular e envoltas por uma borda esbranquiçada.....69

**Figura 22.** Delgada borda de alteração, de cor caramelo, em uma vesícula preenchida por zeolita na zona vesicular inferior.....70

**Figura 23.** Detalhe dos agregados maciços de zeolitas. (a, b) Feições de fraqueza em dois agregados da zona vesicular inferior.....70

**Figura 24.** Relação das vesículas com a matriz na Pedreira Municipal de Morro Reuter. (a) Cavidade revestida por heulandita, de contato nítido e sem borda de alteração. (b) Superfície de alteração (tons esverdeados) no entorno de uma cavidade preenchida por escolecita (esbranquiçada, à esquerda).....71

**Figura 25.** Fotomicrografias das rochas de São Martinho da Serra. (a, b) Texturas glomeroporfíricas de plagioclásios e clinopiroxênios a nicóis cruzados. (c) Vesícula preenchida por zeolita e bordejada por prismas de zeolita e por aglomerados de cristais de quartzo e de celadonita a nicóis cruzados. (d) Vesícula elipsoidal bordejada por zeolita e preenchida por celadonita a nicóis descruzados. Legenda: Cpx: clinopiroxênio. Pl: plagioclásio. Zeo: zeolita. Qz: quartzo. Cel: celadonita.....73

<b>Figura 26.</b> Mapas de distribuição elementar (em ppm) em basalto de São Martinho da Serra, evidenciando três fenocristais: clinopiroxênios (Cpx), plagioclásio (Pl) e opacos (Opc). Tons pretos e azuis representam quantidades baixas do elemento, enquanto tons avermelhados indicam os teores mais elevados da área de análise.....	74
<b>Figura 27.</b> Imagens BSE de basaltos e andesitos basálticos de São Martinho da Serra. (a, b, c) Textura glomeroporfirítica de plagioclásio e clinopiroxênio e suas microfraturas abundantes. (d) Borda de uma cavidade oca delimitada irregularmente por celadonita e esmectita. Modificado de Michelin (2007). Legenda: Pl: plagioclásio; Cpx: clinopiroxênio; Opc: mineral opaco; Cel: celadonita; Sme: esmectita.....	75
<b>Figura 28.</b> Difratoograma de raios-X identificando laumontita preenchendo vesículas na Pedreira Incopel. Extraído de Frank (2008).....	76
<b>Figura 29.</b> Difratoograma de raios-X identificando escolecita preenchendo vesículas na Pedreira Municipal de Morro Reuter. Extraído de Frank (2008).....	77
<b>Figura 30.</b> Difratoograma de raios-X identificando esmectita, cristobalita e mordenita preenchendo vesículas em São Martinho da Serra.....	77
<b>Figura 31.</b> Difratoograma de raios-X identificando ilita, quartzo, trona e mordenita preenchendo vesículas em São Martinho da Serra.....	78
<b>Figura 32.</b> Diagrama TAS, proposto por Le Bas et al. (1986), das rochas vulcânicas da Fm. Serra Geral, elaborado a partir dos dados da tabela 4.....	80
<b>Figura 33.</b> Diagrama de classificação de feldspatos conforme proposto por Deer et al. (1963) em basaltos e em andesitos basálticos de São Martinho da Serra contendo os pontos de análise da tabela 7.....	86
<b>Figura 34.</b> Diagrama de classificação de piroxênios conforme proposto por Morimoto et al. (1988). Os pontos de análise da tabela 8 plotam na área correspondente a pigeonita e augita.....	88
<b>Figura 35.</b> Cavidade em basalto de São Martinho da Serra. Os pontos indicam os locais de análise. 168, 170, 172 e 173: celadonita. 166, 175 e 183: clinoptilolita. Modificado de Michelin (2007).....	89

**Figura 36.** Diagrama  $\text{FeOt}/(\text{FeOt}+\text{MgO})$  vs  $\text{K}_2\text{O}$  proposto por Marescotti et al. (2000) para argilominerais e misturas de argilas, com os pontos da tabela 9 plotando próximo à área da celadonita. As setas indicam a tendência de variação composicional de misturas ou soluções sólidas entre as diversas fases.....91

**Figura 37.** Diagramas composicionais das zeolitas que bordejam cavidades em basaltos de São Martinho da Serra. (a) Diagrama  $(\text{Ca}+\text{Mg}) - \text{Na} - \text{K}$ , conforme proposto por Pe-Piper & Miller (2002). (b) Diagrama  $\text{Si}/\text{Al}$  vs  $(\text{Ca}+\text{Mg})/(\text{Na}+\text{K})$ , demonstrando que as espécies da tabela 10 são clinoptilolita.....92

**Figura 38.** Feições de fraqueza em agregados de zeolita na zona vesicular superior, no topo do Derrame A, na Pedreira Incopel. As setas apontam sulcos e fissuras.....94

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Composição padrão de algumas zeolitas. Extraído de IMA-CNMNC (2021).....35
- Tabela 2.** Possível contribuição nutricional de alguns minerais ao solo em quantidades maiores, menores ou traço. Modificado de Wedepohl (1978), Klein & Hurlbut (1993), Harley & Gilkes (2000) e Deer et al. (2010).....45
- Tabela 3.** Relação dos tipos de dados metodológicos disponíveis para cada região de estudo, constando também os trabalhos de onde foram extraídos. PI: Pedreira Incopel; PMMR: Pedreira Municipal de Morro Reuter; SMS: São Martinho da Serra.....47
- Tabela 4.** Análise quantitativa em porcentagem (%) das rochas da Fm. Serra Geral. Em vermelho, os óxidos requeridos pela Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016). Extraído de Michelin (2007), Frank (2008), Dalmora (2017) e Burbano (2020). Legenda: SMS: São Martinho da Serra; PMMR: Pedreira Municipal de Morro Reuter; PI: Pedreira Incopel; AB: andesito basáltico; B: basalto; P.F.: perda ao fogo; (1) a (9): análises de São Martinho da Serra (Michelin, 2007); (7)\* e (8)\*: recálculos das amostras que ultrapassaram 3% em peso; (10) e (11): análises da Pedreira Municipal de Morro Reuter (Frank, 2008); (12): análise da Pedreira Incopel (Frank, 2008); (13): análise da Pedreira Incopel (Dalmora, 2017); (14): análise da Pedreira Incopel (Burbano, 2020).....79
- Tabela 5.** Análise quantitativa de elementos traços (em ppm) das rochas de São Martinho da Serra e da Pedreira Incopel. Em vermelho, os elementos potencialmente tóxicos cuja quantificação é exigida pela Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016). Extraído de Michelin (2007) e Dalmora (2017). Legenda: SMS: São Martinho da Serra; PI: Pedreira Incopel; (1) a (9): análises de São Martinho da Serra (Michelin, 2007); (13): análise da Pedreira Incopel (Dalmora, 2017).....82
- Tabela 6.** Análises quantitativas em porcentagem (%) de zeolitas coletadas na Pedreira Incopel (PI) e Pedreira Municipal de Morro Reuter (PMMR). Extraído de Frank (2008). Legenda: Cbz: chabazita; Sco: escolecita; Stb: estilbita; Hul: heulandita; Lmt: laumontita (abreviações de acordo com Whitney & Evans, 2010).....84

<b>Tabela 7.</b> Análises quantitativas em porcentagem (%) de plagioclásios em basalto e em andesito basáltico de São Martinho da Serra. Extraído de Michelin (2007).....	85
<b>Tabela 8.</b> Índice de alteração química (CIA), conforme proposto por Nesbitt & Young (1982), para plagioclásios de São Martinho da Serra.....	86
<b>Tabela 9.</b> Análises quantitativas em porcentagem (%) de piroxênios em andesitos basálticos de São Martinho da Serra. Extraído de Michelin (2007).....	87
<b>Tabela 10.</b> Índice de alteração química (CIA), conforme proposto por Nesbitt & Young (1982), para piroxênios de São Martinho da Serra.....	88
<b>Tabela 11.</b> Análises quantitativas em porcentagem (%) em celadonita que preenche cavidade em basalto de São Martinho da Serra. Extraído de Michelin (2007).....	89
<b>Tabela 12.</b> Análises quantitativas em porcentagem (%) de clinoptilolita que reveste cavidade em basalto de São Martinho da Serra. Modificado de Michelin (2007).....	90
<b>Tabela 13.</b> Comparação das litologias da Pedreira Incopel (PI) com os quatro critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016). Percebe-se que todas as exigências são cumpridas. Legenda: AB: andesito basáltico; As: arsênio; Cd: cádmio; Hg: mercúrio; Pb: chumbo.....	98
<b>Tabela 14.</b> Comparação das litologias da Pedreira Municipal de Morro Reuter (PMMR) com os quatro critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016). O resultado em vermelho indica teor abaixo do tolerável. Legenda: AB: andesito basáltico; B: basalto; As: arsênio; Cd: cádmio; Hg: mercúrio; Pb: chumbo.....	99
<b>Tabela 15.</b> Comparação das litologias de São Martinho da Serra (SMS) com os quatro critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016). Os resultados em vermelho demonstram teores insuficientes para K <sub>2</sub> O e maiores do que os toleráveis para Hg. Legenda: AB: andesito basáltico; B: basalto; As: arsênio; Cd: cádmio; Hg: mercúrio; Pb: chumbo.....	100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**As** – arsênio

**B** – boro

**Ba** – bário

**BSE** – elétrons retroespalhados

**BV** – base vesicular do Derrame A

**Ca** – cálcio

**CaO** – óxido de cálcio

**Cd** – cádmio

**CIA** – índice de alteração química

**Cl** – cloro

**cm** – centímetro

**Co** – cobalto

**CTA** – capacidade de troca de ânions

**CTC** – capacidade de troca de cátions

**Cu** – cobre

**DRX** – difração de raios-X

**EPMA** – microsonda eletrônica

**EPTs** – elementos potencialmente tóxicos

**Fe** – ferro

**Fm.** – formação

**FRX** – fluorescência de raios-X

**FSG** – Formação Serra Geral

**Hf** – háfnio

**Hg** – mercúrio

**ICP-OES** – emissão óptica por plasma indutivamente acoplado

**ICP-MS** – espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado

**IFA** – *International Fertilizer Association*

**IMA-CNMNC** – *International Mineralogical Association Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification*

**INCOPEL** – Indústria e Comércio de Pedras LTDA

**IZA-SC** – *Structure Commission of the International Zeolite Association*



**K** – potássio

**K<sub>2</sub>O** – óxido de potássio

**km** – quilômetro

**m** – metro

**MAPA** – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**MEV** – microscopia de varredura eletrônica

**Mg** – magnésio

**MgO** – óxido de magnésio

**mm** – milímetro

**Mn** – manganês

**Mo** – molibdênio

**N** – nitrogênio

**Ni** – níquel

**NO<sub>2</sub>** – dióxido de nitrogênio

**NO<sub>3</sub>** – nitrato

**NPKs** – fertilizantes solúveis compostos por nitrogênio, fósforo e potássio

**P** – fósforo

**P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** – pentóxido de fósforo

**Pb** – chumbo

**pH** – potencial hidrogeniônico

**PI** – Pedreira Incopel

**ppm** – partes por milhão

**PMMR** – Pedreira Municipal de Morro Reuter

**S** – enxofre

**SE** – elétrons secundários

**Si** – silício

**SiO<sub>2</sub>** – dióxido de silício (sílica)

**SMS** – São Martinho da Serra

**Sr** – estrôncio

**SSV** – setor sem vesículas do Derrame A

**Ta** – tântalo

**Ti** – titânio

**TV** – topo vesicular do Derrame A

**Y** – ítrio

**Zn** – zinco

**Zr** – zircônio

**ZVI** – zona vesicular inferior do Derrame A

**ZVS** – zona vesicular superior do Derrame A

## LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$  – graus Celsius  
 $\geq$  – maior ou igual a  
 $>$  – maior que  
 $\leq$  – menor ou igual a  
 $<$  – menor que  
 $\mu\text{m}$  – micrômetro

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
1.1 Localização da área de estudo .....	23
1.2 Caracterização do problema .....	24
1.3 Justificativa.....	26
1.4 Objetivos.....	27
<b>2. ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>28</b>
2.1 Contexto geológico.....	28
2.1.1 Bacia do Paraná .....	28
2.1.2 Formação Serra Geral.....	29
2.2 Estrutura cristalina e gênese de zeolitas na Formação Serra Geral .....	32
2.3 Solo: formação, fonte primária de nutrientes e desgaste .....	37
2.4 Impacto socioeconômico e ambiental dos fertilizantes .....	41
2.5 Agrogeologia: o pó de rocha como remineralizador de solo.....	43
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
3.1 Etapa pré-campo .....	46
3.2 Etapa de campo.....	46
3.3 Etapa pós-campo.....	46
3.3.1 Confecção de lâminas petrográficas .....	47
3.3.2 Petrografia .....	49
3.3.3 Microscopia de varredura eletrônica (MEV).....	49
3.3.4 Difração de raios-X (DRX) .....	51
3.3.5 Fluorescência de raios-X (FRX).....	53
3.3.6 Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) .....	54
3.3.7 Microsonda Eletrônica (EPMA) .....	56
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>58</b>

4.1 Trabalho de campo .....	58
4.2 Descrição macroscópica .....	64
4.2.1 Rochas vulcânicas.....	64
4.2.2 Zeolitas .....	66
4.2.3 Rochas vulcânicas vesiculadas: relação entre vesículas e matriz.....	68
4.3 Petrografia .....	71
4.3.1 Pedreira Incopel.....	71
4.3.2 São Martinho da Serra .....	72
4.4 Análises de microscopia de varredura eletrônica .....	73
4.5 Análises de difração de raios-X.....	75
4.6 Análises químicas .....	78
4.6.1 Análises químicas de rocha total .....	78
4.6.2 Análises químicas das zeolitas .....	83
4.7 Análises de microsonda eletrônica.....	85
<b>5. DISCUSSÃO .....</b>	<b>93</b>
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>103</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>106</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>120</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Grandes civilizações antigas e duradouras tinham seus pilares firmados na agricultura. As planícies de inundação dos rios Tigre e Eufrates na Mesopotâmia, do rio Nilo no Egito, do rio Ganges no Paquistão e na Índia e do rio Yangtzé na China constituíam solos férteis e foram imprescindíveis para o desenvolvimento agrícola das populações primitivas, como afirmado por van Straaten (2007). O declínio dessas civilizações agrícolas aconteceu, entre outros fatores, por não haver tratamento do solo. Muitas técnicas de manejo do solo têm sido implementadas e constantemente melhoradas para atender à agricultura de larga escala atual, que não é sustentável. O solo se degrada majoritariamente por ação antrópica, como por meio de aplicação exagerada de fertilizantes solúveis e herbicidas, atividades demasiadas de pastoreio, desmatamento, entre outros (van Straaten, 2007).

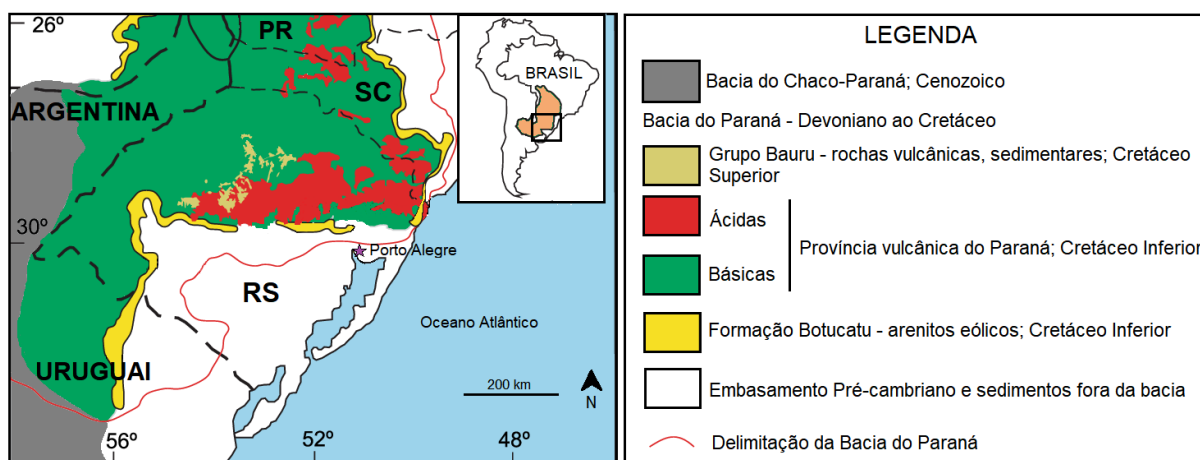
A fonte primária dos nutrientes do solo é a própria rocha que o originou: durante os processos pedogenéticos, as características texturais, químicas e mineralógicas da rocha parental são transmitidas para o substrato formado, e sua fertilidade está fortemente vinculada a esses aspectos, ao clima da região e também à atividade biológica (Martins et al., 2014). Então, “para restaurar os solos lixiviados ou degradados aos mesmos níveis de nutrientes dos solos naturais altamente férteis, devemos devolver-lhes os compostos inorgânicos perdidos” (Leonardos et al. 2000), e um modo de repor esses compostos inorgânicos é aplicar um remineralizador de solo, que liberará gradualmente os seus nutrientes. Esse tipo de insumo tem uma “natureza multielementar e relativamente baixa concentração de nutrientes” (Silveira et al., 2016).

Nesse contexto, as rochas que atualmente são comercializadas como remineralizadores de solo cumpriram todos os critérios regulamentados pela Instrução Normativa n° 5 de 10 de março de 2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para serem disponibilizadas no mercado. Considerando a demanda nutricional das plantas, faz-se necessário um olhar atento para a composição química das rochas, visto que algumas abrigam elementos tóxicos à saúde ou, ainda, quantidade insuficiente de macro e micronutrientes. As análises químicas e mineralógicas e os testes agronômicos comumente implementados visam, portanto, verificar a eficiência das mais variadas rochas como repositoras de nutrientes ao substrato – que, caso seja comprovada, permite a comercialização desse insumo.

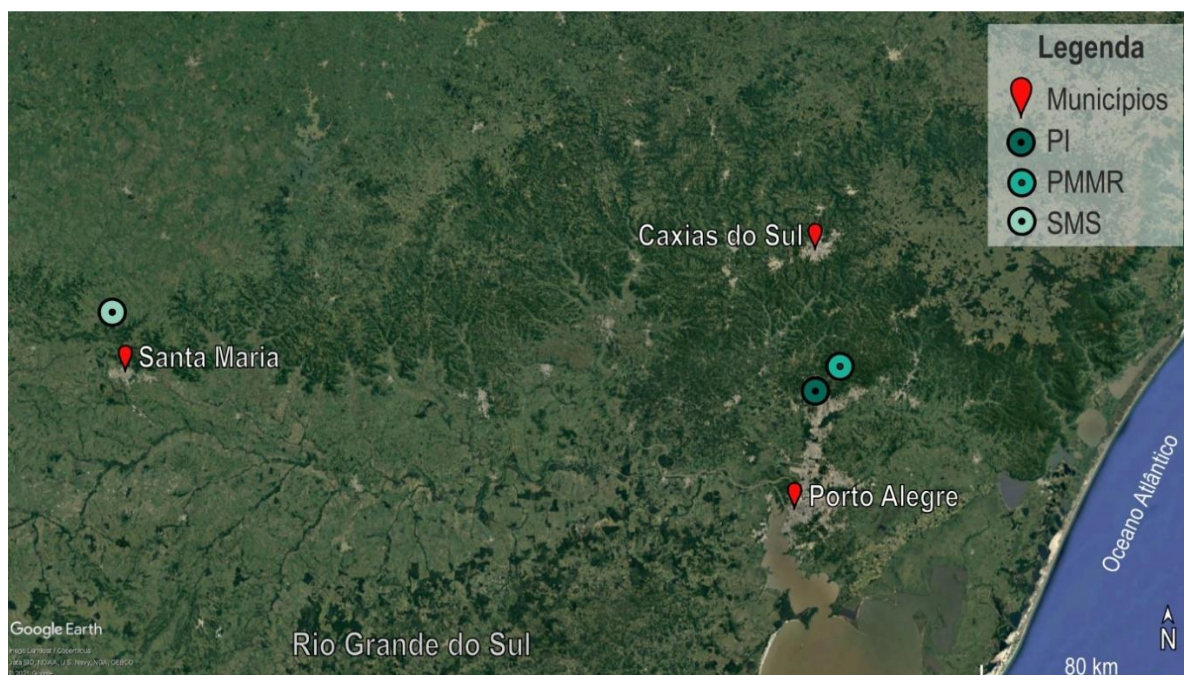
Dada a sua expressividade no Rio Grande do Sul, as rochas básicas a intermediárias da Formação Serra Geral foram selecionadas para esta pesquisa. Suas características químicas são extensivamente estudadas há décadas (Ruegg, 1975; Bellieni et al., 1984a; Mantovani et al., 1985; entre outros), e, pelos dados disponíveis, espera-se que tenham potencial para repor não só macronutrientes, mas também micronutrientes essenciais aos vegetais. A esse respeito, Bergmann et al. (2014) afirma que “micronutrientes como Cu, Mn, Zn, Co, V, Ni apresentam teores que caracterizam os basaltos do Grupo Serra Geral como muito propícios ao emprego na remineralização de solos”.

### 1.12 Localização da área de estudo

A área de estudo desta monografia abrange duas pedreiras do Rio Grande do Sul, inseridas na parcela centro-sul da Bacia do Paraná, num setor onde afloram as rochas básicas da Formação Serra Geral (Fig. 1), e também o município de São Martinho da Serra, que é um Distrito Mineiro atualmente abandonado – que operou por meio de garimpos de ametista e ágata entre as décadas de 1980 e 1990. As amostras utilizadas nesta pesquisa foram coletadas em anos anteriores, nos locais supracitados; a posição geográfica de cada um é mostrada na imagem aérea da Figura 2. Apenas a Pedreira Incopel (Estância Velha - RS) foi visitada em trabalho de campo, onde coletaram-se amostras (as coordenadas UTM são: 485904,752 m E, 6721849,023 m N e altitude 89,5 m).



**Figura 1.** Mapa geológico da Bacia do Paraná no Estado do Rio Grande do Sul, com a distribuição das litologias ácidas e básicas. Modificado de Hartmann & Duarte (2020).



**Figura 2.** Imagem aérea com a distribuição das duas pedreiras no Rio Grande do Sul – Pedreira Incopel, em Estância Velha, e Pedreira Municipal de Morro Reuter, na cidade homônima – e a localização do município de São Martinho da Serra. Modificado de Google Earth (2021). Legenda: PI: Pedreira Incopel; PMMR: Pedreira Municipal de Morro Reuter; SMS: São Martinho da Serra.

## 1.2 Caracterização do problema

Atualmente, as rochas enquadradas como remineralizadores devem atender à Instrução Normativa n° 5 de 10 de março de 2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Essa exigência se faz necessária uma vez que as rochas são amplamente variadas quanto à composição química e contêm certo teor de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), que serão absorvidos pelas plantas e posteriormente ingeridos por pessoas; logo, isso deve ser cautelosamente observado. Dessa maneira, as rochas são submetidas a testes agrônômicos e ensaios geológicos a fim de verificar se cumprem os critérios estabelecidos. Segundo a Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016), as rochas que cumprem o papel de remineralizadores de solo devem se enquadrar nos seguintes critérios:

- 1) A soma de bases ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ) deve ser igual ou superior a 9% em peso/peso;
- 2) O teor de óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) deve ser igual ou superior a 1% em peso/peso;
- 3) O teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) livre presente no produto deve ser inferior a 25% em volume/volume;



4) Em relação aos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) presentes no produto, são permitidos teores inferiores a:

- a) para arsênio (As): 15 ppm;
- b) para cádmio (Cd): 10 ppm;
- c) para mercúrio (Hg): 0,1 ppm; e
- d) para chumbo (Pb): 200 ppm.

Além disso, para remineralizadores, devem ser informados o potencial hidrogeniônico (pH) de abrasão e a especificação de natureza física, a qual é classificada conforme o Anexo I da mesma instrução normativa, que consta nos anexos desta monografia (Anexo A). Devido ao contexto atual de pandemia, optou-se por analisar somente os quatro parâmetros de caráter químico e mineralógico, supracitados; assim, este trabalho foi elaborado a partir de dados secundários, não fornecendo todos os parâmetros exigidos pela Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016).

Alguns tipos de rocha têm sido testados geologicamente e por viés agrônômico de modo a verificar o seu potencial como repositores de nutrientes ao substrato, e é extensa a literatura acerca de basaltos, cuja eficácia foi comprovada (Gillman, 1980; Motta & Feiden, 1992; Gillman et al., 2001; Nunes et al., 2014; Toscani & Campos, 2017; Hendronursito et al., 2019; Korchagin et al., 2019; Li et al., 2020). Ressalta-se o trabalho de Tamfuh et al. (2019), cujos resultados evidenciam que a adição de pó de rocha basáltica melhorou o crescimento e o rendimento das culturas de pepino na África. Rochas ígneas intermediárias a ácidas, carbonatitos e outras também constituem parte significativa da bibliografia sobre remineralizadores (Silverol & Machado Filho, 2004; Myrvang et al., 2016; Bergmann et al., 2017; Myrvang et al., 2017; Oliveira, 2017; Souza et al., 2018; Dalmora et al., 2020).

A literatura sobre a aplicabilidade ambiental das zeolitas é extensa e diversificada, sendo conhecidas suas propriedades para condicionar o solo, tratar águas poluídas e drenagens ácidas, recuperar áreas afetadas por derrames de gasolina e petróleo, entre outras aplicações (Rodríguez et al., 1994; Perrin et al., 1998; Mumpton, 1999; Hui et al., 2005; Resende et al., 2008; Ahmed et al., 2010; Gholamhoseini et al., 2013; Choo et al., 2020; Lahori et al., 2020; Soltys et al., 2020). Soltys et al. (2020) salientam que materiais compostos à base de zeolitas, se forem aplicados como remineralizadores de solo, promoverão a nutrição das plantas e a lenta liberação de nutrientes, além de evitar a lixiviação. Resultados positivos para a remineralização de solos também são apresentados por Rodríguez et al. (1994), mostrando que a mistura de esterco e zeolitas torna mais eficazes os fertilizantes orgânicos em solos de várzea. Nesse sentido, estudos vêm sendo conduzidos, nos últimos anos, com o propósito de

constatar a eficiência desses minerais para incrementar tanto a qualidade do solo quanto a das plantações. O experimento de campo coordenado por Choo et al. (2020), durante dez meses, é pertinente: a combinação de clinoptilolita natural e fertilizantes solúveis melhorou a qualidade, o tamanho e a doçura dos frutos de mamoeiros cultivados em solos turfáceos tropicais na Malásia.

Este trabalho visa caracterizar petrograficamente e quimicamente as rochas básicas a intermediárias da Formação Serra Geral e as zeolitas que preenchem suas cavidades.

A hipótese a ser testada nesta monografia é a de que as rochas vulcânicas vesiculares básicas a intermediárias da Formação Serra Geral são um material geológico cujas características químicas e mineralógicas se enquadram na Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016) e têm, portanto, potencial para remineralizar o solo.

### **1.3 Justificativa**

Usar pó de rocha como remineralizador de solo é uma alternativa sustentável para descartar rejeitos de mineração, e o descarte é feito através da moagem desse resíduo mineral e posterior aplicação no solo, no intuito de melhorar a sua fertilidade. A presença de vesículas preenchidas por zeolitas, sílica ou calcita é uma característica frequente nas rochas basálticas a andesíticas da Formação Serra Geral, com a qual as pedreiras constantemente se deparam. Um dos subprodutos das pedreiras são as britas, que, ao serem utilizadas como agregados na construção civil – para produzir concreto, por exemplo –, requerem atenção quanto às características geológicas. A partir dessa consideração, torna-se relevante a colocação de Langer & Knepper Jr. (1995) quanto aos materiais utilizados como agregados, referindo-se às rochas extrusivas: fatores como a elevada porosidade, o bandamento de fluxo bastante marcado e a grande quantidade de juntas, vesículas ou brechas podem tornar a litologia inadequada para o processo de agregação.

Consequentemente, os setores muito vesiculados dos derrames da Fm. Serra Geral, ao serem extraídos, não configuram um material de interesse à construção civil e, portanto, geralmente são depositados na pilha de rejeito das pedreiras. É por essa razão que, nos últimos anos, vem sendo estudada a eficiência de rejeitos de mineração como remineralizadores de solo (Blaskowski et al., 2016; Petrikoski et al., 2016; Blaskowski, 2018); quando a eficiência é verificada, esse produto pode ser comercializado. A disponibilidade desse insumo no mercado impacta positivamente as cooperativas de agricultores orgânicos e pequenos grupos

de agricultura familiar – que o utilizam em suas plantações, promovendo o desenvolvimento adequado de suas culturas –, por exemplo.

#### **1.4 Objetivos**

O objetivo geral desta pesquisa engloba a caracterização geológica das rochas vulcânicas básicas a intermediárias da Formação Serra Geral e das zeolitas que preenchem suas vesículas, com base em análises de campo, mineralógicas e químicas. Desse modo, essas ocorrências são comparadas no tocante ao seu potencial de remineralização do solo e aferidas quanto ao seu enquadramento na Instrução Normativa nº 5 de 10 de março de 2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2016).

Esta monografia também abrange três objetivos específicos, a saber:

- 1) Reconhecer a composição mineralógica das rochas vulcânicas e das espécies de zeolitas;
- 2) Identificar a composição química das rochas vulcânicas e das zeolitas;
- 3) Estabelecer se as rochas vulcânicas vesiculadas e não vesiculadas analisadas se enquadram na Instrução Normativa nº5 de 2016 do MAPA, para serem comercializadas como remineralizadores de solo.

## **2. ESTADO DA ARTE**

Uma pesquisa minuciosa da literatura existente acerca do contexto geológico da área de estudo, das zeolitas – tanto a estrutura cristalina quanto a gênese na Fm. Serra Geral –, dos fatores envolvidos na formação e no desgaste do solo, dos impactos socioeconômicos e ambientais dos fertilizantes solúveis (NPKs) e da remineralização de solo foi necessária para embasar esta pesquisa e identificar suas possíveis aplicações.

### **2.1 Contexto geológico**

O município de São Martinho da Serra e as pedreiras, que compõem a área de estudo desta monografia, estão situados na porção centro-sul e sudeste da Bacia do Paraná, respectivamente, onde afloram as rochas vulcânicas básicas da Fm. Serra Geral.

#### **2.1.1 Bacia do Paraná**

De acordo com Zalán et al. (1987), a Bacia do Paraná é uma bacia vulcanossedimentar do tipo intraplaca situada na Plataforma Sul-americana. Sua forma é alongada segundo o eixo principal na direção NNE-SSW, tendo aproximadamente 1.750 km de comprimento e, em média, 900 km de largura. A Bacia estende-se por uma área de cerca de 1,7 milhões de km<sup>2</sup>, sendo que a sua porção oeste-sudoeste, que constitui cerca de 35% da área total, está em territórios de países vizinhos: Uruguai, Argentina e Paraguai (Fig. 3). O mesmo autor ressalta que estas estruturas delimitam a Bacia do Paraná: Arco de Assunção, a oeste; Arco de Goiânia/Alto Paranaíba, a norte; Arco de Ponta Grossa e Serra do Mar, a leste; Arco do Rio Grande, a sul.

A Bacia, de idade paleozoica, registra quase 400 milhões de anos da história geológica: desde o Ordoviciano Superior até o Cretáceo Superior (Almeida, 1981). O início da sedimentação na Bacia do Paraná ocorreu no Ordoviciano Superior; considerando que se trata de uma bacia intraplaca, isto é, totalmente depositada em sobre crosta continental, vale mencionar que as rochas sedimentares da Bacia estão sobre o escudo cristalino do então recém-formado supercontinente Gondwana (Zalán et al., 1987) – que já havia sido fortemente

influenciado pelo Ciclo Brasileiro – e, portanto, o desenvolvimento da Bacia do Paraná era controlado pelo contexto tanto climático quanto geológico da dinâmica de placas vigente na evolução do supercontinente Gondwana (Zalán et al., 1990).

Conforme Milani (1997), o preenchimento da Bacia consiste de aproximadamente mais de 3,5 km de rochas sedimentares e 1,7 km de rochas ígneas, sendo 7 km a espessura inferida no seu depocentro; o mesmo autor define seis unidades aloestratigráficas de 2ª ordem (supersequências) que preenchem a Bacia, da mais antiga à mais jovem, a saber: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru. Apesar de ser uma bacia intracratônica, a Bacia do Paraná revela sinais de acentuada influência da formação de assoalho oceânico durante o Fanerozoico, dado o intenso extravasamento vulcânico no período Cretáceo.



**Figura 3.** Mapa simplificado do posicionamento e da extensão da Bacia do Paraná no contexto da América do Sul. Modificado de Michelin (2014).

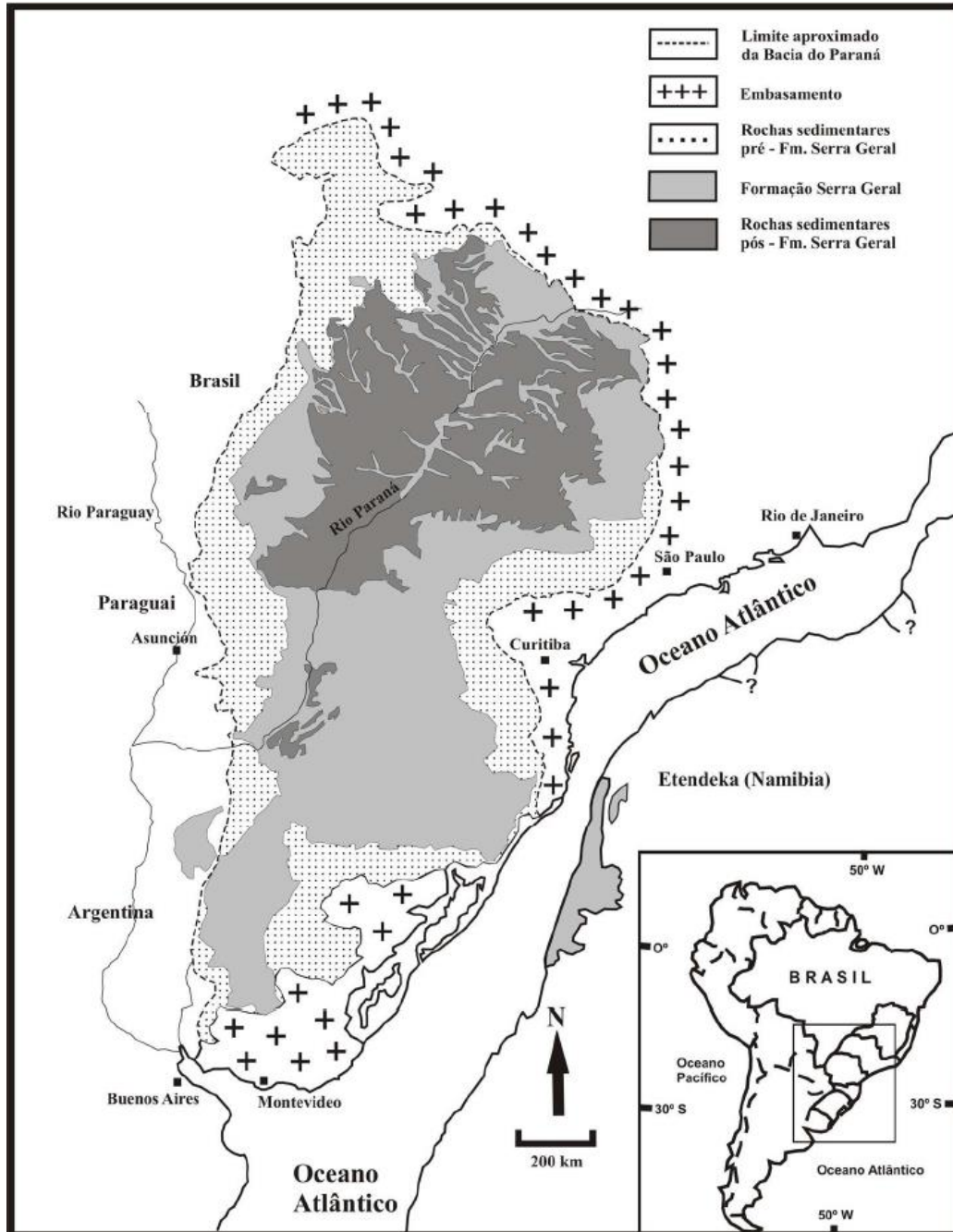
### 2.1.2 Formação Serra Geral

Foi inicialmente referenciada por White (1906), com seção-tipo descrita na Serra Geral do Planalto Brasileiro, em Santa Catarina. A Formação Serra Geral (FSG), junto com a

Formação Botucatu, constitui a Supersequência Gondwana III, conforme denominação dada por Milani (1997). Estratigraficamente, essa unidade geológica está inserida no Grupo São Bento, o qual, por sua vez, situa-se na Bacia do Paraná, de modo que a FSG recobre aproximadamente 75% da extensão da Bacia (Almeida et al., 2012). Ademais, engloba rochas que refletem o vulcanismo fissural, datado do Cretáceo Inferior, decorrente da distensão, rifteamento e ruptura do supercontinente Gondwana (Zalán et al., 1990; Polo, 2014). O extravasamento magmático proveniente dessa ruptura continental resultou na geração da segunda maior Província de Basaltos de Platô subaérea, conforme White & McKenzie (1995) – com volume estimado de 900.000 km<sup>3</sup> de rochas vulcânicas da Formação Etendeka (Província Magmática de Etendeka), na África, e da Formação Serra Geral (Província Magmática do Paraná) –, denominada Província Magmática Paraná-Etendeka (Fig. 4).

A FSG está superposta à Formação Botucatu, sendo, contudo, observáveis os contatos com outras unidades, tais como o embasamento cristalino, o Grupo Passa Dois e a Formação Rosário do Sul (Peate et al., 1992). Os derrames da Fm. Serra Geral são sub-horizontais, tendo até 5° de inclinação em direção ao depocentro da bacia (Lopes & Salvador, 2005; Almeida et al., 2012), e posicionam-se discordantemente sobre os arenitos eólicos continentais da Fm. Botucatu. Conforme apontado por Scherer (2002), o fluxo de lava cobriu dunas eólicas ativas, preservando as estruturas do pacote sedimentar – feição identificada em campo também por Frank (2008).

Ademais, o intenso magmatismo fissural está “associado a uma extensa rede de diques e múltiplos níveis de soleiras intrudidos na pilha sedimentar” (Lopes & Salvador, 2005); os diques têm orientação preferencial para NW, podendo se estender por quase 100 km e atingir até 100 m de espessura conforme Almeida et al. (2012). Os autores também destacam que “existem soleiras também no Rio Grande do Sul e em locais onde o pacote de derrames basálticos tem maiores espessuras”, sendo essas soleiras compostas por diabásio e de espessura variável entre 2 e 200 m, geralmente; a maioria delas está posicionada atualmente a uma profundidade de 1.700 a 1.900 m.



**Figura 4.** Mapa simplificado de localização da Formação Serra Geral no contexto da Bacia do Paraná, com a reconstituição da posição do continente africano. Extraído de Frank (2008).

Belliemi et al. (1984a) e Mantovani et al. (1985) apresentaram classificações geoquímicas para os basaltos com relação ao conteúdo de titânio (Ti), de fósforo ( $P_2O_5$ ) e de elementos-traços incompatíveis (tais como Sr, Zr, Hf, Ba, Ta, Y e terras raras leves). Essas classificações separavam as rochas basálticas em dois grupos: alto-Ti ( $TiO_2 > 2\%$  em peso,  $P_2O_5 > 0,4\%$  e teores de elementos-traços incompatíveis superiores ao grupo baixo-Ti) e baixo-Ti ( $TiO_2 \leq 2\%$  em peso e  $P_2O_5 \leq 0,35\%$ ). Renne et al. (1992a, 1992b) ressalta que, provavelmente, houve migração do vulcanismo de sul para norte na Bacia do Paraná; assim, o magmatismo inicial, a sul, era relativamente pobre em Ti e em elementos-traços

incompatíveis, enquanto o magma mais diferenciado, a norte, exibiu quantidades maiores desses elementos químicos. No tocante à idade do evento magmático, os mesmos autores apontam que, no setor sul da Bacia do Paraná, está entre  $131,4 \pm 1,6$  e  $132,9$  Ma; nas porções central e norte, por outro lado, o vulcanismo é ligeiramente mais jovem (entre  $129,9 \pm 0,1$  e  $131,9 \pm 0,9$  Ma).

Segundo CPRM (2008), a FSG é constituída por “basalto andesitos, riocacitos e riolitos, de filiação toleítica, onde intercalam-se arenitos intertrápicos Botucatu na base e litarenitos e sedimentos vulcanogênicos da porção mediana ao topo da sequência”. De acordo com Piccirillo & Melfi (1998), os derrames da FSG exibem, de modo geral, estas proporções do ponto de vista petrográfico:

- (a) 90% das litologias existentes são basaltos toleíticos;
- (b) 7% das litologias existentes são andesitos toleíticos;
- (c) 3% das litologias existentes são riocacitos a riolitos.

Dadas as diferenças perceptíveis nas características texturais, no arranjo entre os derrames e os corpos intrusivos, na composição química e nos dados geocronológicos das rochas da FSG, pareceu adequado à CPRM (2008) dividi-la em oito fácies. Três fácies estão vinculadas ao magmatismo básico (fácies Gramado, Paranapanema e Esmeralda), e cinco, ao intermediário a félsico (fácies Caxias, Chapecó, Jaguarão, Alegrete e Várzea do Cedro). A respeito da distribuição dessas litologias, Almeida et al. (2012) assevera: “Na parte sul da bacia, ocorrem lavas de composição dacítica e riolítica, resultantes da contaminação do magma toleítico por material da crosta continental, no estágio final do grande extravasamento vulcânico.”

## **2.2 Estrutura cristalina e gênese de zeolitas na Formação Serra Geral**

A criação do nome “zeolita”, ou “zeólita”, em 1756, é creditada ao mineralogista sueco Freiherr Axel Frederick Cronstedt. Na definição dada por Gottardi & Galli (1985), o termo “zeolita” se aplica a minerais que têm a capacidade de expulsar água de sua estrutura cristalina quando são aquecidos (de  $150$  °C a  $400$  °C) e de reabsorvê-la quando em temperatura ambiente. Posteriormente, em um período em que já se dispunha de técnicas analíticas mais avançadas – como difratometria de raios-X e microsonda eletrônica –, Coombs et al. (1997) propuseram outra definição, a qual é sustentada pelo subcomitê de zeolitas da *International Mineralogical Association Commission on New Minerals*,

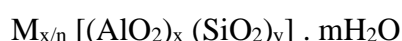


*Nomenclature and Classification* (IMA-CNMNC) até hoje. A definição de Coombs et al. (1997) consta a seguir:

Uma zeolita é uma substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros ligados, cada um consistindo de quatro átomos de O em torno de um cátion. Esta estrutura contém cavidades abertas na forma de canais e gaiolas. Eles são geralmente ocupados por moléculas de H<sub>2</sub>O e cátions extra-arcabouço, que são comumente trocáveis. Os canais são grandes o suficiente para permitir a passagem de espécies selecionadas. Nas fases hidratadas, a desidratação ocorre em temperaturas principalmente abaixo de cerca de 400 °C e é amplamente reversível. A estrutura pode ser interrompida por grupos (OH, F); estes ocupam um vértice de tetraedro que não é compartilhado com tetraedros adjacentes.

Gottardi & Galli (1985) e Martins & Cardoso (2006) explicam que as zeolitas naturais englobam uma família de aluminossilicatos hidratados e microporosos pertencentes à classe dos tectossilicatos. Portanto, sua estrutura cristalina é composta por redes de tetraedros do tipo TO<sup>4</sup>, sendo T átomos de silício ou de alumínio, cujos íons de oxigênio posicionados nos vértices de cada tetraedro são compartilhados pelos tetraedros vizinhos (Martins & Cardoso, 2006). Ocorre a necessidade de equilibrar as cargas na estrutura, uma vez que a substituição dos átomos de Si<sup>+4</sup> por Al<sup>+3</sup> na rede cristalina acarretam cargas negativas, sendo compensadas por cátions trocáveis em ambiente aquoso (Panias et al., 2005; Martins & Cardoso, 2006); ademais, essa troca catiônica sucede em temperaturas relativamente baixas, mas existe variação entre as espécies, segundo Coombs et al. (1997).

Da Luz (1994) define a fórmula geral da zeolita:



onde:

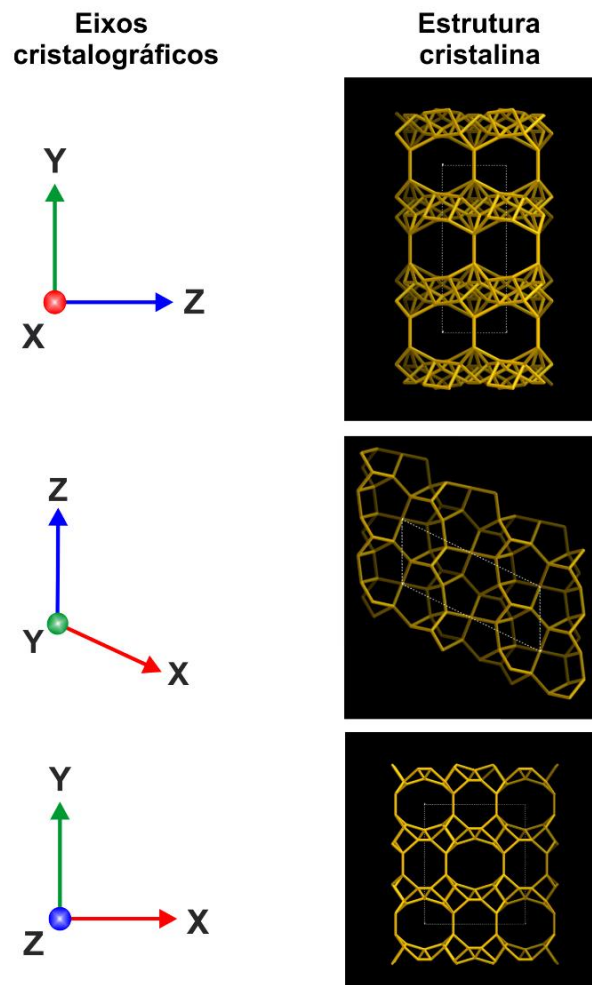
M é o cátion de valência n;

m é o número de moléculas de água;

x e y são o número de tetraedros por célula unitária.

Os autores Martins & Cardoso (2006) também ressaltam uma propriedade interessante das zeolitas, denominada peneira molecular: esses minerais selecionam quais cátions se posicionarão nas cavidades (canais e gaiolas) de sua estrutura cristalina, de forma que somente moléculas menores que a dimensão de seus poros têm acesso ao seu interior – essa propriedade tem aplicação prática na produção de agentes dessecantes e na indústria petrolífera, a fim de purificar gases. Logo, o balanço de cargas da estrutura da zeolita e o diâmetro dos seus poros são os fatores que justificam a seletividade de determinadas espécies desse mineral para compostos químicos específicos (Panias et al., 2005). Gottardi & Galli (1985) salientam que “uma fase zeolítica, uma vez desidratada, pode reabsorver não somente

água, mas também gases, vapores e fluidos, especialmente se suas moléculas forem polares”, afirmação extremamente pertinente tratando-se do uso de zeolitas na agricultura, seja para fins de remineralização, seja para remediação do solo contaminado. Loizidou & Townsend (1987) constataram que a clinoptilolita, espécie de zeolita, exibe forte afinidade por metais pesados tóxicos e causadores de problemas ambientais. A figura 5 mostra os sistemas de canais em três vistas diferentes dos eixos cristalográficos de um cristal de heulandita, uma espécie monoclinica de zeolita.



**Figura 5.** Estrutura cristalina da heulandita, com vista segundo os três eixos cristalográficos (XYZ). Modificado da *Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)* (2007).

Dentre as variedades de zeolitas descritas por Bergmann et al. (2013), é comum a presença de heulandita preenchendo cavidades em basaltos e andesitos basálticos na Formação Serra Geral. Frank (2008) esclarece sobre a heulandita que “as citações, em sua maioria, podem se referir tanto a uma das cinco variedades (Ba, Ca, K, Na e Sr) de heulandita ou a uma das três variedades (K, Na e Ca) de clinoptilolita”. A clinoptilolita é morfológicamente idêntica à heulandita, ou seja, as duas espécies têm a mesma estrutura de

aluminossilicatos – apenas com sutis distinções no teor de sílica. Coombs et al. (1997) definem que, se a proporção Si:Al for inferior a 4,0, trata-se de heulandita; se  $\text{Si:Al} \geq 4,0$ , a espécie é clinoptilolita.

Analcima, chabazita, epistilbita, escolecita, estilbita, heulandita e laumontita são espécies representativas preenchendo cavidades nas rochas da Fm. Serra Geral (Frank, 2008). Dessa maneira, é pertinente evidenciar cada composição química padrão (Tab. 1) visto que os minerais, à medida que são intemperizados, disponibilizam seus elementos químicos ao substrato – e a observação desse aspecto é imprescindível quando se trata de remineralização de solos. A relação completa de todas as espécies de zeolitas reconhecidas pode ser encontrada na lista de minerais da IMA-CNMNC, que frequentemente é atualizada.

<b>Mineral</b>	<b>Composição química padrão</b>
Analcima	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Chabazita-Ca	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Chabazita-K	$(\text{K}_2\text{NaCa}_{0.5})[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Chabazita-Mg	$(\text{Mg}_{0.7}\text{K}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.1})[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Chabazita-Na	$(\text{Na}_3\text{K})[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Chabazita-Sr	$(\text{Sr,Ca})_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita-Ca	$\text{Ca}_3(\text{Si}_{30}\text{Al}_6)\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita-K	$\text{K}_6(\text{Si}_{30}\text{Al}_6)\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita-Na	$\text{Na}_6(\text{Si}_{30}\text{Al}_6)\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{Ca}_3[\text{Si}_{18}\text{Al}_6\text{O}_{48}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Escolecita	$\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_2)\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Estilbita-Ca	$\text{NaCa}_4(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
Estilbita-Na	$\text{Na}_9(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
Heulandita-Ba	$(\text{Ba,Ca,K})_5(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Heulandita-Ca	$(\text{Ca,Na,K})_5(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Heulandita-K	$(\text{K,Ca,Na})_5(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
Heulandita-Na	$(\text{Na,Ca,K})_6(\text{Si,Al})_{36}\text{O}_{72} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Heulandita-Sr	$(\text{Sr,Ca,Na})_5(\text{Si}_{27}\text{Al}_9)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**Tabela 1.** Composição padrão de algumas zeolitas. Extraído de IMA-CNMNC (2021).

As zeolitas, além de serem encontradas eventualmente como massas microcristalinas nas rochas sedimentares, “são muito comuns e bem conhecidas como finos cristais de origem hidrotermal em geodos e em fissuras de rochas eruptivas (...)” (Gottardi & Galli, 1985). Vesículas preenchidas por zeolitas, sílica e calcita, majoritariamente de tamanho diminuto, são o que se espera encontrar nas rochas basálticas da Formação Serra Geral, conforme relatado por diversos autores (Michelin, 2007; Frank, 2008; Ramos et al., 2016; Dalmora, 2017), embora sejam possíveis as cavidades maiores estarem preenchidas por quartzo macrocristalino da variedade ametista, que são amplamente extraídas e comercializadas. Contendo especialmente cálcio e sódio – raramente estrôncio e bário –, as zeolitas apresentam fortes semelhanças no tocante às condições de formação, ao modo de ocorrência e à composição química (Tschernich, 1992).

Segundo Tschernich (1992), o ambiente propício para a cristalização de zeolitas requer água – de origem meteórica, superficial, subterrânea ou hidrotermal – e pode ter temperaturas variáveis (em geral, 40 °C a 200 °C). Embora também seja possível que o mineral cristalize em ambientes de baixa temperatura (4 °C a 40 °C), a formação de zeolitas em cavidades de rochas vulcânicas é extremamente rara nessa condição térmica (Tschernich, 1992). No caso das vulcânicas básicas a intermediárias da Formação Serra Geral, o cenário adequado que viabiliza a cristalização de zeolitas conta com “a atuação de eventos hidrotermais e metamorfismo de baixo grau” (Michelin, 2007); isto é, o ambiente utiliza fluidos hidrotermais e tem temperatura elevada (cerca de 150 °C).

O cenário de geração de minerais secundários envolvendo metamorfismo regional de grau baixo não é restrito apenas à Formação Serra Geral (FSG); então, é adequado e pertinente fazer analogias com outros locais ao redor do mundo. Ocorrências na Islândia documentadas por Walker (1960) são comparadas por Frank (2008) aos basaltos vesiculares da FSG:

O gradual aumento da espessura de derrames empilhados (...) fez subir nesta sequência as geoisotermas e, à medida que as temperaturas apropriadas foram alcançadas, a água do aquífero local reagiu com o basalto para produzir os minerais secundários.

Durante o metamorfismo de baixo grau aplicado sobre a pilha vulcânica, processos como a alteração de argilominerais, a cristalização de zeolitas e a albitização do plagioclásio foram possíveis devido à interação do basalto com água (Schenato et al., 2003), sendo provavelmente o Sistema Aquífero Guarani (Frank, 2008). Conforme Michelin (2007), o processo genético das vesículas completa ou parcialmente preenchidas por zeolitas na FSG pode ser assim sintetizado: (1) extravasamento da lava basáltica; (2) desgaseificação da lava

(acima de 1.150 °C), gerando bolhas de gás milimétricas a centimétricas; (3) achatamento vertical dessas vesículas devido à movimentação da lava; (4) percolação de fluidos (numa condição térmica de cerca de 150 °C) controlam a cristalização de zeolitas no contorno externo das vesículas; (5) a cristalização de zeolitas pode ater-se ao revestimento do contorno das vesículas ou pode progredir para o preenchimento total onde a percolação de fluidos for favorecida.

### **2.3 Solo: formação, fonte primária de nutrientes e desgaste**

A ação da chuva, do calor do sol, da variação de temperatura nas estações do ano e da atividade biológica na superfície rochosa, ao longo de milhares de anos, provoca desagregação da rocha e mudança da sua composição mineralógica. As rochas, quando em profundidade, são estáveis àquelas condições de temperatura e pressão; porém, quando expostas à atmosfera, tornam-se instáveis às condições do novo ambiente e submetem-se à ação intempérica. Segundo Lepsch (2002), a água do ambiente sempre terá proporções variadas de oxigênio, gás carbônico e substâncias orgânicas, todos dissolvidos, e o autor também salienta que “quanto mais úmido e quente for o clima e quanto mais gás carbônico houver, mais intensa e rápida será a decomposição dos minerais” (Lepsch, 2002). Nesse contexto, o intemperismo viabiliza a formação do solo (pedogênese), o qual adquire as características texturais e mineralógicas da rocha que o originou; então, a fonte primária de nutrientes para o solo é a própria rocha parental. Martins et al. (2014) verificaram que os processos pedogenéticos estão intimamente relacionados à fertilidade do solo, atestando, portanto, que os nutrientes necessários às plantas estão abrigados na estrutura cristalina dos minerais existentes na rocha e são transferidos para o solo devido ao intemperismo. Estão presentes no solo os coloides, que são partículas de argila e de húmus menores que 0,0002 mm – conforme definido por Lepsch (2002) –, e neles ficam adsorvidos alguns nutrientes na forma iônica.

A espessura do solo reflete a geomorfologia do terreno: picos e escarpas tendem a gerar solos rasos, haja vista a instabilidade desse relevo, enquanto a espessura é mais expressiva em áreas de topo plano a ondulado (Tarbuck & Lutgens, 2017). Devido à forma tabular e sub-horizontal dos corpos extrusivos, sua paisagem é frequentemente marcada por topos planos (Afonso et al., 2014), e, conseqüentemente, os solos formados a partir da Formação Serra Geral tendem a ser espessos. Os mesmos autores asseveram que a infiltração

de água é inversamente proporcional à inclinação do terreno; assim, se os solos originados a partir da FSG são sub-horizontais, ocorre mais infiltração e menos escoamento superficial. Isso acarreta a lixiviação de muitos elementos provindos das rochas extrusivas, tais como Ca, Mg, Fe, Cu e Zn, os quais contribuem para a nutrição da flora.

É pertinente observar os tipos de solo predominantes no Rio Grande do Sul (RS), pois suas características e fertilidade estão diretamente vinculadas à litologia de cada região do Estado. Elaborada a partir da base de dados da CPRM (2020), a figura 6 exibe o mapa de solos do RS. A seguir, consta uma breve explanação – sem aprofundamentos em relação aos níveis categóricos – acerca de dois tipos de solo, os quais merecem destaque dada sua expressividade e amplitude no território gaúcho:

(a) Latossolos: tipo predominante na porção que se estende do nordeste ao noroeste do Estado, isto é, onde afloram as vulcânicas ácidas e básicas da Formação Serra Geral. Segundo a classificação proposta por Santos et al. (2018), os latossolos resultam de intemperização intensa, geralmente muito profundos, e são caracterizados por pH ácido, baixa capacidade de troca de cátions (CTC) na fração argila e elevado teor de óxidos e hidróxidos de ferro. Portanto, são solos pouco férteis.

(b) Argissolos: tipo mais proeminente na região do Escudo Sul-riograndense, marcado pela presença de rochas intrusivas e metamórficas, e no limite sudeste da Bacia do Paraná, constituído pelas rochas sedimentares. Santos et al. (2018) define os argissolos como forte a moderadamente ácidos, abundante em argilominerais do grupo da caulinita, cuja proporção de argila incrementa da superfície em direção ao horizonte B. A textura tende a cascalhenta argilosa, e a composição desse solo reflete sua baixa fertilidade.

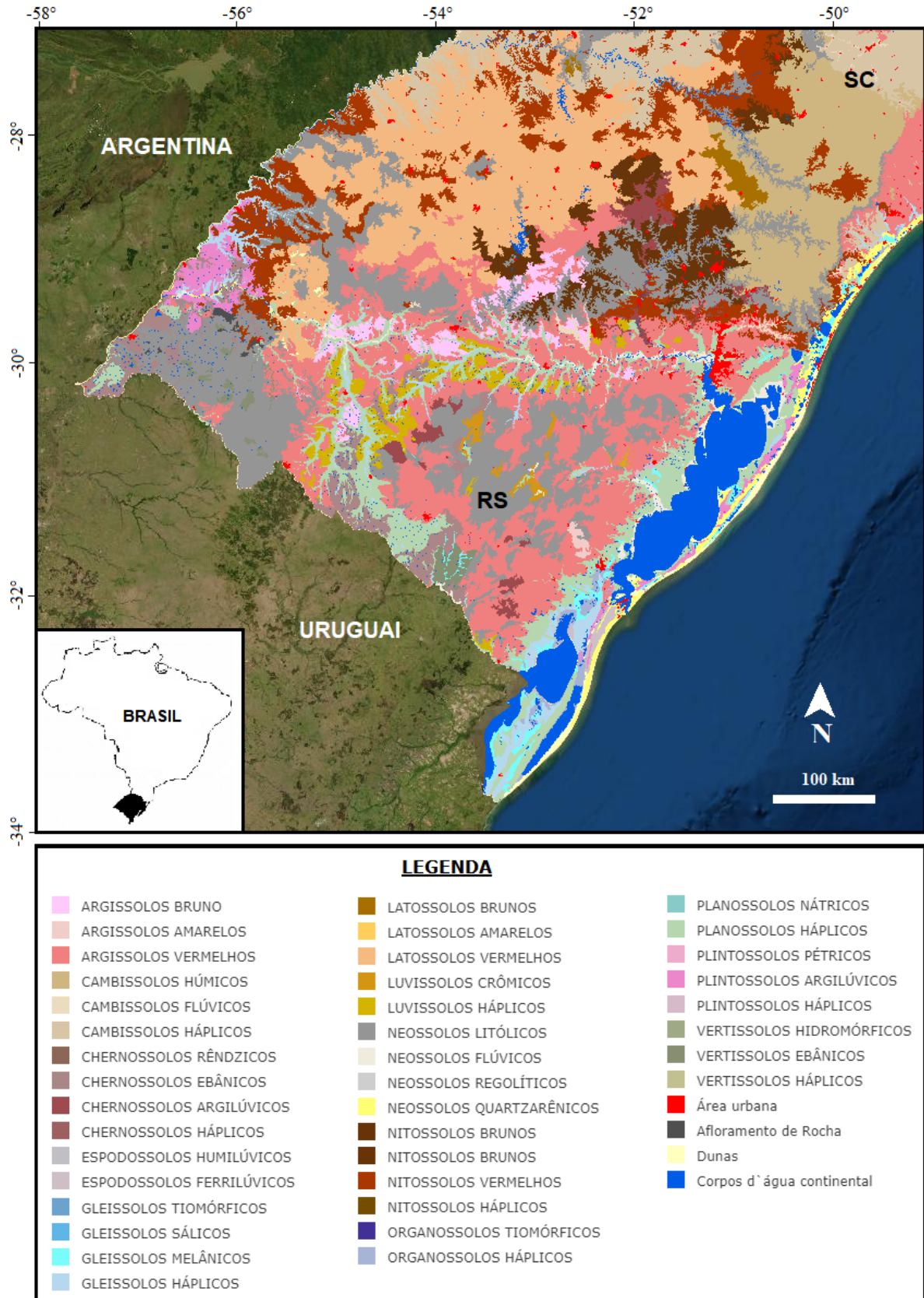


Figura 6. Mapa de solos do Rio Grande do Sul. Modificado de CPRM (2020).

Martins et al. (2014) discorrem acerca do contraste entre solos formados em clima temperado e tropical. Faz-se necessário um olhar atento para a influência climática na pedogênese, já que solos com características diferentes exigem manejos de fertilidade com agrominerais variados para suprir a demanda nutricional das plantas. Nas áreas temperadas, os solos mais férteis derivam de depósitos sedimentares de origem fluvial, loess e glacial, cuja fertilidade é explicada pela estabilização da matéria orgânica e pela formação de argilominerais com estrutura 2:1. Nesses solos, verifica-se elevada capacidade de troca de cátions (CTC) – capacidade de reter cátions na interface sólido/solução do solo – e características físico-químicas eletronegativas em virtude da liberação de nutrientes a partir dos silicatos ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+}$  e micronutrientes, por exemplo). Esses dois aspectos conferem aos argilominerais com estrutura 2:1 – tais como a ilita, a vermiculita, a clorita, as micas e o grupo da esmectita – a aptidão de liberar os nutrientes lentamente, a longo prazo, visto que essas argilas são altamente estáveis em escala agronômica (1 a 10 anos). Em contrapartida, os solos situados em regiões de clima tropical provêm de intenso intemperismo químico durante longo período de tempo. Em abundância são encontrados óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, além de argilominerais do grupo da caulinita (que têm estrutura 1:1), composição que concede ao solo baixa CTC e características físico-químicas eletropositivas, o que torna pouco eficiente o fluxo de nutrientes na época de colheita das culturas. Solos tropicais apresentam, ainda, alta capacidade de troca de ânions (CTA), aspecto que ocasiona a retenção de espécies aniônicas agronomicamente importantes para a fertilidade do solo (como, por exemplo,  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  e  $\text{NO}^{-3}$ ). Finalmente, ainda conforme Martins et al. (2014), a aplicação de pó de rocha como condicionador de solo tem por objetivo reproduzir, em escala agronômica (1 a 10 anos), o mesmo processo pedogenético que ocorre em clima temperado.

Os trabalhos de Kirkby (1985), Trudgill (1988) e Jobbágy & Jackson (2001) permitem compreender que quatro processos fundamentais influenciam a distribuição vertical dos nutrientes do solo, a saber: atividade biológica, deposição atmosférica, lixiviação e intemperismo. Ademais, Jobbágy & Jackson (2001), analisando perfis de solo com baixa abundância nutricional, constataram que a pouca quantidade de nutrientes se distribui na porção mais rasa, próximo à superfície.

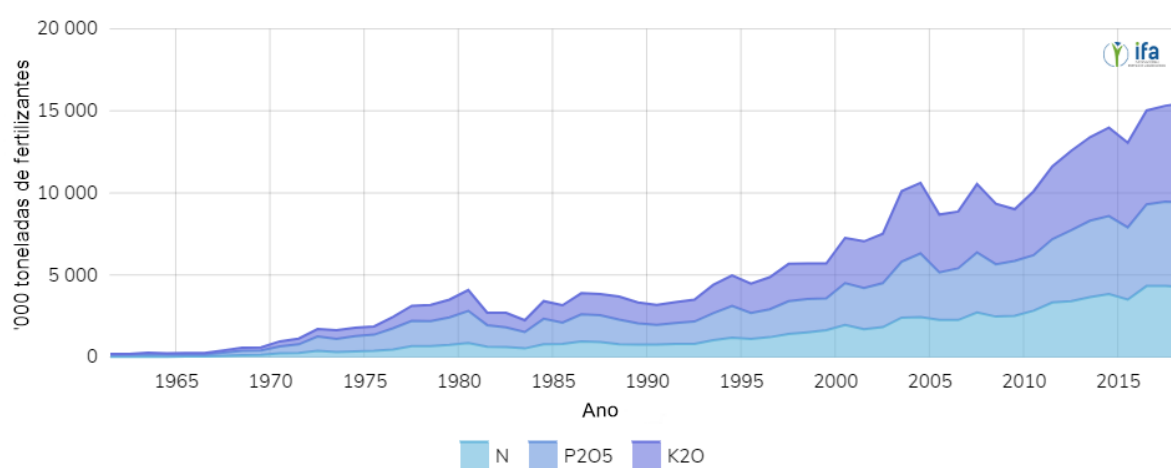
Três categorias de degradação do solo são apontadas por van Straaten (2007): biológica – decréscimo da atividade de macro e micro-organismos, ineficiência da ciclagem da matéria orgânica ou aumento de patógenos de solo –, química – salinização, acidificação, lixiviação e extração desenfreada de nutrientes do solo – e física – erosão, desertificação, compactação e endurecimento do solo. O autor pontua que a degradação do solo é favorecida



pela atuação antrópica na pretensão de avolumar a produção agrícola e o fornecimento seguro de alimentos para consumo. Um solo degradado por intermédio do homem decorre de práticas de manejo agrícola e de resíduos orgânicos (esterco), de plantio e de cultivo inadequadas, do uso descomedido de pesticidas e fertilizantes solúveis, do mau gerenciamento de resíduos urbanos e industriais, de irrigação deficiente e de desmatamento.

## 2.4 Impacto socioeconômico e ambiental dos fertilizantes

Os fertilizantes solúveis são comercialmente chamados de NPKs porque são constituídos de nitrogênio (N), fósforo ( $P_2O_5$ ) e potássio ( $K_2O$ ). É importante ressaltar a tendência evidentemente crescente de consumo de NPKs no Brasil – ilustrada na figura 7, com registros de 1961 a 2018. Na base de dados de acesso público da *International Fertilizer Association* (IFA), verifica-se uma estatística acerca da importação e do consumo de NPKs no Brasil: em 2018, ano mais recente cadastrado, quase 86% da quantidade total de fertilizantes consumida no Brasil foi importada. Isso posto, fica evidente o elevado investimento do país nesse setor há alguns anos, cenário que tende a intensificar. Com o intuito de encontrar alternativas de baixo custo e sustentáveis para repor nutrientes ao solo sem causar impactos ambientais, a remineralização com pó de rocha vem sendo estudada há algum tempo e é uma esfera promissora.



**Figura 7.** Tendências históricas do consumo de fertilizantes no Brasil entre 1961 e 2018. Modificado da *International Fertilizer Association* (IFA) (2019).

Indiscutivelmente, a agricultura deve se adequar à demanda populacional de uma região. O crescimento populacional exige gradativamente mais alimento, e as culturas hoje são destinadas tanto à alimentação das pessoas quanto à de animais para abate; logo, a

demanda crescente implica a necessidade de colheitas cada vez mais volumosas. Khan et al. (2018) afirmam que “mesmo as variedades de plantas com alto rendimento possivelmente não atingem todo o seu potencial sem obter uma dose equilibrada de fertilizantes”. Contudo, a reposição de nutrientes ao solo é feita por meio de NPKs, o que torna a agricultura atual de larga escala não sustentável (Leonardos et al. 2000); ainda, Adesemoye et al. (2009) afirmam que a aplicação excessiva desse insumo pode conduzir a impactos ambientais não previstos. Segundo Leonardos et al. (1987), os fertilizantes solúveis foram inicialmente elaborados para serem usados em solos com alta CTC e férteis, de clima temperado; conseqüentemente, não são mantidos pelos solos lateríticos de clima tropical. Ainda, os componentes desses fertilizantes podem ser lixiviados em condições de intensa precipitação e estão propensos a se tornarem poluentes.

Sistemas agrícolas que visam elevadas produtividades fazem uso de NPKs, cuja disponibilidade de nutrientes ao solo é praticamente imediata. A quantidade de nutrientes adicionada tem quase a mesma proporção da que é removida do solo após a colheita; no entanto, se os fertilizantes forem aplicados em excesso, alguns elementos químicos neles contidos podem volatilizar para a atmosfera ou atingir o lençol freático, tornando-se poluentes (Lepsch, 2002). O nitrogênio, quando na forma de nitrato ( $\text{NO}_3$ ), não apresenta resistência à lixiviação e facilmente atinge o lençol freático (Biswas et al., 2000). Além disso, esse composto pode passar por especiação devido à ação bacteriana e transformar-se em dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), o qual é nocivo à saúde – gestantes e bebês são, em geral, os mais prejudicados pela ingestão contínua de água com altos teores de compostos nitrogenados. No tocante ao fósforo, boa parte dele é adsorvido pelos colóides do solo após a aplicação do fertilizante, tornando-se menos disponível às plantas (Gyaneshwar et al., 2002); logo, se houver enxurrada, tanto os colóides quanto o fósforo serão remobilizados para lagos. A presença de ambos os compostos (fosfatos e nitratos) no corpo d'água pode estimular o crescimento excessivo de algas e, por fim, em virtude disso, culminar em eutrofização do lago.

Os impactos ambientais dos fertilizantes funcionam como uma reação em cadeia: os materiais utilizados para fabricá-los contêm, em sua origem, elementos potencialmente tóxicos (EPTs) – como arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) –, e o solo também os contém naturalmente (Khan et al., 2018). Além de adicionar maior quantidade de EPTs ao substrato, a aplicação demasiada de NPKs também promove a acidificação do solo, isto é, a diminuição do seu pH, e é justamente em meios ácidos que os EPTs se tornam móveis e mais disponíveis para serem absorvidos pelas plantas (Khan et al., 2018). Segundo o

mesmo autor, o acúmulo de EPTs degenera as células vegetais, obstruindo processos bioquímicos e fisiológicos, e causa danos às características físicas e químicas do solo; no pior dos cenários, a planta morre. Caso a planta permaneça viva e dê frutos, as colheitas serão comercializadas e posteriormente ingeridas por pessoas ou animais, acarretando prejuízos à saúde.

Conforme observou van Straaten (2002), a diferença entre os agrominerais e os fertilizantes industriais convencionais é que os últimos são alterados e processados quimicamente, a fim de serem altamente solúveis em água e terem elevadas concentrações de nutrientes, as quais estão disponíveis imediatamente, ao passo que os agrominerais são materiais de origem mineral que apenas foram triturados, tendo sua granulometria reduzida.

## **2.5 Agrogeologia: o pó de rocha como remineralizador de solo**

Conforme o Decreto n° 4.954 de 14 de janeiro de 2004 (Brasil, 2004), o remineralizador é assim definido:

Material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho de partícula por processos mecânicos e que, aplicado ao solo, altere os seus índices de fertilidade, por meio da adição de macronutrientes e micronutrientes para as plantas, e promova a melhoria de propriedades físicas, físico-químicas ou da atividade biológica do solo.

O propósito da remineralização é repor nutrientes ao solo numa forma química disponível às plantas. Este trabalho utiliza as definições estabelecidas pelo Decreto n° 4.954 de 14 de janeiro de 2004 (Brasil, 2004) quanto aos nutrientes e suas subdivisões:

XIV - nutriente: elemento essencial ou benéfico para o crescimento e produção dos vegetais, assim subdividido:

a) macronutrientes primários: Nitrogênio (N), Fósforo (P), Potássio (K), expressos nas formas de Nitrogênio (N), Pentóxido de Fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e Óxido de Potássio (K<sub>2</sub>O);

b) macronutrientes secundários: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S), expressos nas formas de Cálcio (Ca) ou Óxido de Cálcio (CaO), Magnésio (Mg) ou Óxido de Magnésio (MgO) e Enxofre (S); e

c) micronutrientes: Boro (B), Cloro (Cl), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Zinco (Zn), Cobalto (Co), Silício (Si) e outros elementos que a pesquisa científica vier a definir, expressos nas suas formas elementares.

A demanda nutricional das plantas difere de uma espécie para a outra; entretanto, é consenso que todas necessitam de alguns elementos em maior quantidade do que outros para se desenvolverem apropriadamente, e eles recebem respectivamente as denominações de macronutrientes e micronutrientes (Wiedenhoeft, 2006). Conforme o mesmo autor, os

nutrientes se fazem indispensáveis para cumprir diferentes papéis, como: efetuar as funções metabólicas, participar da fotossíntese, compor estruturas de aminoácidos e enzimas, entre outros. Caso alguma dessas funções esteja em desequilíbrio, a planta apresentará sintomas de deficiência nutricional, o que compromete o crescimento saudável e reduz a sua produtividade geral (Wiedenhoeft, 2006). A concentração de micronutrientes necessária para a saúde das plantas é baixa o bastante para que seja muito mais provável a deficiência nutricional em macronutrientes do que em micronutrientes.

Segundo van Straaten (2002), agromineral é todo material de ocorrência geológica natural que, em sua composição química, contenha um ou mais nutrientes necessários para o desenvolvimento adequado das plantas. O termo engloba sais potássicos, rochas fosfáticas, carbonáticas e silicáticas. A maioria dos nutrientes essenciais para o desenvolvimento saudável da flora se encontra em teores menores ou traço nas rochas ou em seus minerais acessórios – como o fósforo (P) na apatita e o enxofre (S) em sulfetos, por exemplo –, podendo também ocorrer como elementos substituintes na estrutura de silicatos formadores de rocha, o que é sustentado por Harley & Gilkes (2000).

A liberação dos elementos químicos interessantes às plantas ocorre quando a estrutura cristalina do mineral é quebrada pelo processo intempérico. Martins et al. (2014) destaca que os micro-organismos da rizosfera – região de contato entre o solo e as raízes – são os principais responsáveis pela ruptura da estrutura cristalina dos minerais; logo, a quebra ocorre especialmente por intemperismo biológico, sendo o químico também importante. Devido à solubilidade moderada a baixa de alguns minerais contidos nesses materiais geológicos, os nutrientes são liberados lentamente, e em médio e longo prazo incrementam a fertilidade do solo (van Straaten, 2002; Winiwater & Blum, 2007). É válido ressaltar que "à exceção do nitrogênio, todos os recursos nutricionais das plantas para os sistemas agrícolas são de origem geológica" (van Straaten, 2002). Considerando a litologia amigdaloide abordada nesta pesquisa, Justo et al. (2013) assevera que as zeolitas puras importadas pelo Brasil apresentam menos vantagens no tocante à remineralização de solos do que as zeolitas em vesículas de rochas vulcânicas básicas. A razão para isso é que "a matriz basáltica, em parte vítrea, pode configurar uma fonte extra de nutrientes, como Mg, Ca, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc." (Justo et al., 2013).

É também possível que a adição de pó de rocha se mostre inerte, não contribuindo significativamente com nutrientes, mas sem gerar efeitos tóxicos para as plantas ou para a fauna microbiana (Bolland & Baker, 2000; Ramezani et al., 2012). A aplicação de pó de

rocha é especialmente interessante em regiões com intensa precipitação (Winiwater & Blum, 2007), onde a lixiviação dos fertilizantes solúveis é elevada.

Embasado nos trabalhos de Deer et al. (1963), Wedepohl (1978), Klein & Hurlbut (1993) e Harley & Gilkes (2000), foi elaborada a tabela 2, a qual mostra a relação entre alguns minerais e os possíveis elementos químicos – em quantidades maiores, menores ou traço – que podem ser liberados a partir deles.

<b>Mineral</b>	<b>Macronutriente</b>		<b>Micronutriente</b>
	<b>Primário</b>	<b>Secundário</b>	
Quartzo	K, P	Fe, S	Si, Zn, Cu, Co
Grupo dos feldspatos	K, P	Fe, Ca, S	Si, Zn, Cu, Co, Mn, B, Cl
Grupo dos feldspatoides	K	Fe, Mg, Ca, S	Si, Cl
Grupo das micas	K, P	Fe, Mg, S	Si, Zn, Cu, Co, B, Cl, Mo
Grupo dos piroxênios	K, P	Fe, Mg, Ca	Si, Mn
Grupo das olivinas	P	Fe, Mg, S	Si, Zn, Cu, Co, Mn, Cl, Ni
Grupo dos anfibólios	K	Fe, Mg, Ca	Si, Mn
Grupo das granadas	P	Fe, Mg, Ca, S	Si, Zn, Mn, Cu, Co, Cl, Ni
Dolomita	-	Fe, Mg, Ca	-
Calcita	-	Ca	Mn
Apatita	P	Ca, S	Cl
Clorita	K	Fe, Mg, Ca	Si, Mn
Magnetita	-	-	Zn, Cu, Mn, Mo
Ilmenita	-	Fe	Cu, Mn, Cl
Titanita	-	Ca, S	Si, Mo
Turmalina	K	Fe, Mg, Ca, S	Si, B

**Tabela 2.** Possível contribuição nutricional de alguns minerais ao solo em quantidades maiores, menores ou traço. Modificado de Deer et al. (1963), Wedepohl (1978), Klein & Hurlbut (1993) e Harley & Gilkes (2000).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

O desenvolvimento deste trabalho requer três etapas fundamentais: (1) pré-campo; (2) campo; e (3) pós-campo.

#### **3.1 Etapa pré-campo**

Essa etapa consiste no preparo necessário para o bom rendimento do trabalho de campo e representa uma estratégia importante na escolha das áreas de amostragem. Realizou-se uma pesquisa bibliográfica profunda acerca de trabalhos já empreendidos na área de remineralizadores e na região de estudo e no âmbito das zeolitas, que é o fundamento desta monografia.

#### **3.2 Etapa de campo**

O trabalho de campo ocorreu no turno matutino do dia 15 de março de 2021, na Pedreira Incopel, em Estância Velha – RS, obedecendo a todos os protocolos de prevenção da COVID-19. A finalidade desta etapa foi reconhecer as litologias aflorantes e a estruturação dos derrames, bem como a morfologia das vesículas e a relação com a rocha hospedeira, além de coletar amostras para posterior descrição macroscópica. Foram coletadas quatorze amostras da base do derrame, sete do setor sem vesículas e nove do topo do derrame.

#### **3.3 Etapa pós-campo**

Essa fase da monografia engloba a descrição macroscópica e petrográficas das litologias identificadas em campo e das amostras anteriormente disponibilizadas. Após a seleção e análise criteriosa das amostras de mão, efetuou-se a descrição microscópica das rochas vulcânicas com e sem vesículas e das zeolitas nas respectivas cavidades e, por fim, a compilação de dados da literatura a respeito das composições química e mineralógica das rochas e das zeolitas.

Nesta seção, estão descritos os métodos empregados para a realização desta pesquisa: confecção de lâminas petrográficas, petrografia, microscopia de varredura eletrônica (MEV), difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e microsonda eletrônica (EPMA). Cabe ressaltar que, em função da impossibilidade de acesso aos laboratórios durante a pandemia, foram descritas lâminas petrográficas e amostras de mão de projetos anteriores, à exceção daquelas coletadas no trabalho de campo. Os demais resultados ou estão sendo publicados pela primeira vez nesta pesquisa, ou foram compilados da literatura. Assim, esclarece-se que as análises químicas e mineralógicas da Pedreira Incopel não correspondem identicamente ao que foi visto em campo. A partir da análise dos dados e das informações coletadas, os resultados obtidos foram comparados com a Instrução Normativa n° 5 (MAPA).

As áreas de estudo abordadas neste trabalho foram previamente estudadas por outros autores, cada um com um enfoque diferente, razão pela qual empregaram metodologias distintas – e não necessariamente todas as supracitadas. Desse modo, não estão disponíveis, na literatura, todos os dados (petrográficos, de MEV, de DRX, de FRX, de ICP-MS e de EPMA) das três áreas de estudo desta pesquisa. Nesse contexto, a monografia reuniu os dados disponíveis de cada método analítico, categorizados por região, o que está sintetizado na tabela 3.

<b>Método</b>	<b>PI</b>	<b>PMMR</b>	<b>SMS</b>
Petrografia	X		X
MEV			X
DRX	X	X	X
FRX	X	X	
ICP-MS	X	X	
EPMA			X
<b>Referências</b>	Frank (2008), Ramos et al. (2016), Dalmora (2017) e Burbano (2020)	Frank (2008)	Michelin (2007)

**Tabela 3.** Relação dos tipos de dados metodológicos disponíveis para cada região de estudo, constando também os trabalhos de onde foram extraídos. PI: Pedreira Incopel; PMMR: Pedreira Municipal de Morro Reuter; SMS: São Martinho da Serra.

### 3.3.1 Confecção de lâminas petrográficas

Esta etapa envolve a descrição macroscópica com o uso de lupas binoculares, em laboratório, das amostras para futura seleção e confecção de lâminas delgadas. As lâminas

utilizadas nesta monografia já haviam sido produzidas em anos anteriores. Para confeccionar lâminas delgadas, é necessário seguir uma série de procedimentos (Chaplin, 1998; Gamalho, 2018), que são descritos a seguir e ilustrados na figura 8:

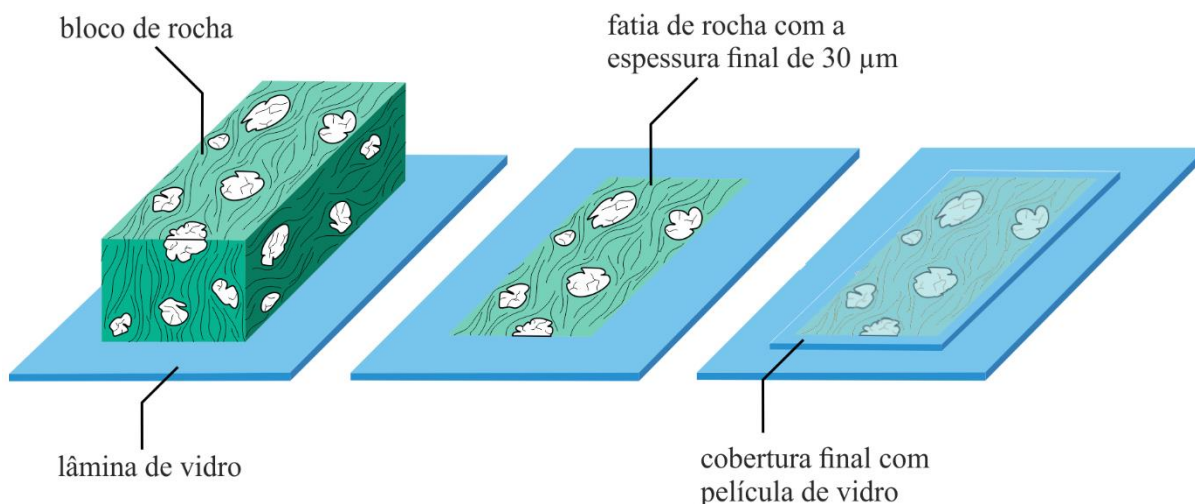
1) Após selecionar as amostras mais interessantes para análise, levando em consideração seu tamanho adequado e suas estruturas macroscópicas, deve-se demarcar, com caneta de tinta permanente, uma área de pequenas dimensões que se deseja submeter à análise petrográfica. Utiliza-se uma serra diamantada para fatiar a amostra – numa direção que vise a preservação desses elementos interessantes para análise –, sendo que essas fatias têm, no máximo, 1 cm de espessura;

2) As fatias, então, são cortadas nas mesmas dimensões da lâmina de vidro em que serão coladas. Cada fatia deve ser polida com abrasivo e água num disco em rotação até que sua superfície esteja lisa e plana o bastante para ser colada no vidro. O processo de polimento deve ser repetido até serem removidas as marcas produzidas pela serra; para isso, o abrasivo (comumente carbeto de silício) deve ter granulometria gradualmente menor (por exemplo: inicia-se com 320 *mesh*, depois 500 *mesh*, 1000 *mesh* e por último 4000 *mesh*, dando o polimento final);

3) A face rugosa da lâmina de vidro (na qual será colada o bloco serrado) deve ser polida com uma lixa de 320 *mesh* e por outra de maior abrasão, se for necessário, apenas para remover sua rugosidade excessiva. Depois, lava-se muito bem o vidro e a fatia de rocha, limpando quaisquer resíduos abrasivos. A seguir, cola-se a fatia no vidro, e esse material é secado na estufa; após, a fatia (agora colada no vidro) é serrada novamente até a espessura de 0,5 mm ou menos;

4) A fim de obter a espessura de 30  $\mu\text{m}$ , que é a recomendada para lâminas delgadas, um último polimento se faz necessário, utilizando abrasivos ou lixas de abrasão distintas, chegando até os 4000 *mesh* para dar o polimento final.





**Figura 8.** Esquema simplificado do processo de confecção de lâminas delgadas. Modificado de Sturm (2010).

### 3.3.2 Petrografia

Esse método analítico é crucial para caracterizar microscopicamente a mineralogia ígnea, bem como a textura, os minerais acessórios e a paragênese de alteração das rochas vulcânicas com e sem vesículas. Atentando para uma das exigências da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016), norma que rege esta pesquisa, a petrografia também visa identificar o teor de  $\text{SiO}_2$  livre – a Instrução Normativa n° 5 estabelece que um remineralizador de solo deve ter menos de 25% de  $\text{SiO}_2$  livre. A petrografia foi feita por microscopia óptica no microscópio ZEISS Axio M2, que conta com objetivas de x10, x20 e x40, em luz natural e polarizada, no Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da UFRGS. Além disso, a descrição macroscópica foi feita com o auxílio de uma lupa binocular Olympus Tokyo, modelo VT-II, e de ácido clorídrico diluído para a identificação dos carbonatos. As fotomicrografias das rochas de São Martinho da Serra foram obtidas a partir da análise de lâminas petrográficas utilizadas em trabalhos anteriores, sendo publicadas pela primeira vez nesta monografia.

### 3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A finalidade dessa metodologia é identificar, por meio do imageamento de elétrons retroespalhados (BSE), as fases minerais presentes nas rochas vulcânicas com vesículas preenchidas por zeolitas e também nas não vesiculadas. Os mapas de distribuição elementar

para a região de São Martinho da Serra foram obtidos em projetos anteriores (não publicados), e as imagens BSE foram compiladas de Michelin (2007).

A respeito da MEV, Goldstein et al. (2003) expõem que é bastante vantajoso usá-la na caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos, numa escala nanométrica a micrométrica, e reforçam a possibilidade de obtenção de belíssimas imagens tridimensionais por meio dessa técnica analítica. Goldstein et al. (2003) explicam que a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado com um fino feixe de elétrons focalizado, o qual pode permanecer estático – para obter uma análise pontual – ou mover-se pela amostra – operando uma varredura na superfície da espécie e construindo uma imagem tridimensional. Reed (2005) destaca que é comum os microscópios de varredura eletrônica terem um espectrômetro de raios-X acoplado; assim, o equipamento também pode fornecer o mapeamento composicional da amostra – isto é, a distribuição de dados elementos químicos – se os raios-X característicos forem utilizados (Goldstein et al., 2003).

O bombardeamento de elétrons, ao interagir com a espécie analisada, produz alguns tipos de sinais, que são coletados a partir de volumes de emissão específicos dentro da amostra e utilizados para examinar a superfície topográfica, a composição e a orientação do cristal, por exemplo (Goldstein et al., 2003). Entre os vários tipos de sinais obtidos (Krinsley et al., 2005), Goldstein et al. (2003) destacam estes dada a sua relevância na MEV: (a) elétrons retroespalhados (BSE) e secundários (SE), que variam segundo as diferenças topográficas da superfície analisada, dando à imagem o aspecto tridimensional (devido ao efeito de relevo de sombra causado pelo contraste dos elétrons secundários e retroespalhados) e permitindo imagens com resolução próxima ao tamanho do feixe de elétrons focalizado; (b) raios-X característicos emitidos pela amostra, que viabilizam a identificação qualitativa e a informação elementar quantitativa de regiões pontuais da espécie analisada. Considerando condições normais de operação, o microscópio eletrônico de varredura abrange regiões de 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro e 1  $\mu\text{m}$  de profundidade na amostra.

Reed (2005) pontua que a MEV é bastante semelhante à técnica analítica de microsonda eletrônica, também contemplada neste trabalho. O que as diferencia, contudo, é que a metodologia MEV foi inicialmente projetada para obter imagens tridimensionais (por meio de BSE ou SE) – sendo muito eficiente para esse fim –, de modo que as análises pontuais são um recurso extra. De acordo com o autor, essa técnica é extremamente conveniente e efetiva para estudos de morfologia cristalina em microescala.

### 3.3.4 Difração de raios-X (DRX)

O emprego desse método analítico na geologia visa verificar a composição mineralógica da amostra submetida para análise. Nesse contexto, os dados de DRX utilizados para São Martinho da Serra foram obtidos em projetos anteriores e publicados pela primeira vez neste trabalho, enquanto os dados provenientes da Pedreira Incopel e da Pedreira Municipal de Morro Reuter foram compilados da literatura e analisados. A finalidade do método é caracterizar mineralogicamente a fase rocha total das rochas vulcânicas vesiculares e não vesiculares e também as zeolitas que preenchem as cavidades.

De acordo com o exposto por Cullity (1978), há três vantagens especialmente interessantes da aplicação da difração de raios-X (DRX): (a) apresenta a substância existente na amostra como realmente é, e não em termos dos seus elementos químicos constituintes; (b) é uma técnica analítica não destrutiva e (c) requer um tempo relativamente curto para ser aplicada. A eficácia da DRX parte de dois princípios: (a) as distâncias entre os planos cristalinos de um certo mineral são uma particularidade dele, não sendo idênticas em outras espécies minerais; e (b) uma determinada substância sempre produz um padrão de difração característico. Ainda, relacionado a esses princípios, Cullity (1978) afirma que a DRX requer dois elementos essenciais, a saber: vários centros de dispersão regularmente organizados (os átomos do cristal) e um movimento de onda capaz de realizar o fenômeno de interferência (raios-X). Formoso (1984) explica que, se determinadas condições geométricas – expostas na lei de Bragg – forem satisfeitas, os elétrons dos átomos dos cristais difratarão as ondas de raios-X que neles incidirem, sem haver alteração do comprimento de onda, e esse processo é denominado dispersão de Bragg. Todos os átomos que estiverem no caminho do feixe de raios-X incidente contribuirão na difração dessas ondas eletromagnéticas, reforçando-as ou anulando-as pelo fenômeno de interferência (Cullity, 1978).

O equipamento adequado para dispersar a radiação de um determinado comprimento de onda pelos átomos dos cristais, cujas distâncias interplanares são as mais variadas, chama-se difratômetro de raios-X, que contém acessórios para medição da intensidade dos picos de difração e também certos dispositivos responsáveis por rotacionar a amostra no seu próprio plano (para aumentar a intensidade do feixe difratado). Ao utilizar esse equipamento, a amostra demanda certos cuidados na sua preparação.

Formoso (1984) ressalta que uma amostra heterogênea, isto é, que consiste na mistura de diferentes minerais – como é o caso das rochas em geral, inclusive as abordadas neste trabalho – poderá necessitar de moagem e peneiramento alternado, removendo a fração

mais fina. A razão para esse procedimento é que os minerais de menor dureza ou de clivagem mais fácil são cominuídos rapidamente – ao passo que é preciso mais esforço para reduzir a granulometria de minerais duros –, e, portanto, esses minerais rapidamente cominuídos formam uma fina película sobre os fragmentos duros, o que possibilita a discordância nos resultados da análise. Além disso, convém misturar bem a amostra total antes de posicioná-la no suporte e que acionar a rotação da amostra no seu próprio plano melhora a reprodutibilidade das medidas de intensidade da difração (Formoso, 1984). Finalmente, o mesmo autor acrescenta que certos minerais de clivagem fácil tendem a organizar-se na forma de placas ou agulhas e adquirem orientação preferencial à medida que são postos no suporte de amostra e pressionados progressivamente, exibindo picos cada vez mais intensos no difratograma. A fim de abrandar o efeito dessa orientação preferencial, aconselha-se incorporar um material isótropo (MgO, por exemplo) à amostra finamente moída; soma-se a isso a vantagem de ter um padrão interno. No estudo específico de argilominerais, a identificação desses grupos é feita por meio de amostras orientadas, visto que destacam reflexões basais.

Na identificação da substância submetida à análise, primeiramente são medidas as distâncias interplanares e a intensidade da difração da radiação-X – expressa na forma de picos no difratograma (Fig. 9). A lei de Bragg, a qual estabelece a condição essencial para que ocorra o fenômeno de difração do feixe de raios-X incidente, é dada pela equação:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen } \theta$$

Onde:

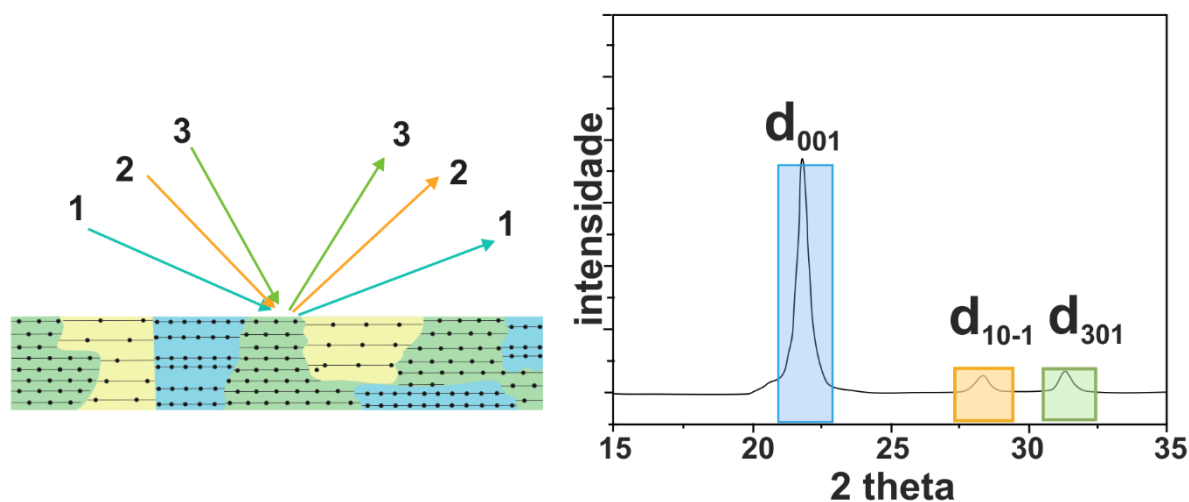
n = ordem de difração;

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X;

d = distância interplanar do cristal;

$\theta$  = ângulo de incidência dos raios-X.

Após esse procedimento, a distância interplanar obtida no difratograma é comparada a outras que estão catalogadas no banco de dados pdf (*powder diffraction file*). Visto que a distância interplanar caracteriza cada substância, a espécie mineral analisada torna-se conhecida.



**Figura 9.** Desenho esquemático do fenômeno de difração de raios-X quando a lei de Bragg é satisfeita (esquerda). Os planos cristalinos identificados estão representados no difratograma (direita). Modificado de Hinrichs (2014).

### 3.3.5 Fluorescência de raios-X (FRX)

Visto que a Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016) exige a informação acerca da soma de bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O) e do teor de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) do remineralizador, cuja determinação é possível com essa metodologia, o propósito da aplicação da FRX é identificar a composição química, na forma de óxidos, das rochas vulcânicas e das zeolitas.

Conforme Melo Júnior (2007), esse método analítico multielementar fornece tanto resultados quantitativos quanto qualitativos. As análises por FRX podem ser realizadas por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WDXRF), por espectrômetros por dispersão de energia (EDXRF) e também por espectrômetros por dispersão de energia de reflexão total (TXRF) (Nascimento Filho, 1999). Esta pesquisa utiliza dados obtidos por EDXRF, também conhecida por fluorescência de raios-X não dispersiva, uma vez que: (a) é a principal técnica utilizada para amostras sólidas, de modo a determinar sequencialmente a concentração de vários elementos químicos, sem necessidade de pré-tratamento; (b) é uma técnica não destrutiva e (c) seu custo é módico.

A análise por FRX consiste na medição da intensidade de emissão do raio-X pelos elementos da amostra quando são excitados por raios-X ou raios gama de baixa energia. Um tubo de raios-X emite um feixe radioativo sobre os elementos constituintes da amostra; estes, por sua vez, devido à excitação à qual são submetidos, “emitem linhas espectrais com energias características do elemento” (Nascimento Filho, 1999). Essas linhas espectrais são

detectadas pelo espectrômetro com intensidades diferentes: quanto maior for a concentração de um elemento na amostra, mais intensamente o raio-X (ou a linha espectral) será emitido por esse elemento. Quando a FRX é aplicada para obter resultados quantitativos, existe a necessidade de empregar métodos que convertam dados de intensidade em concentrações elementares.

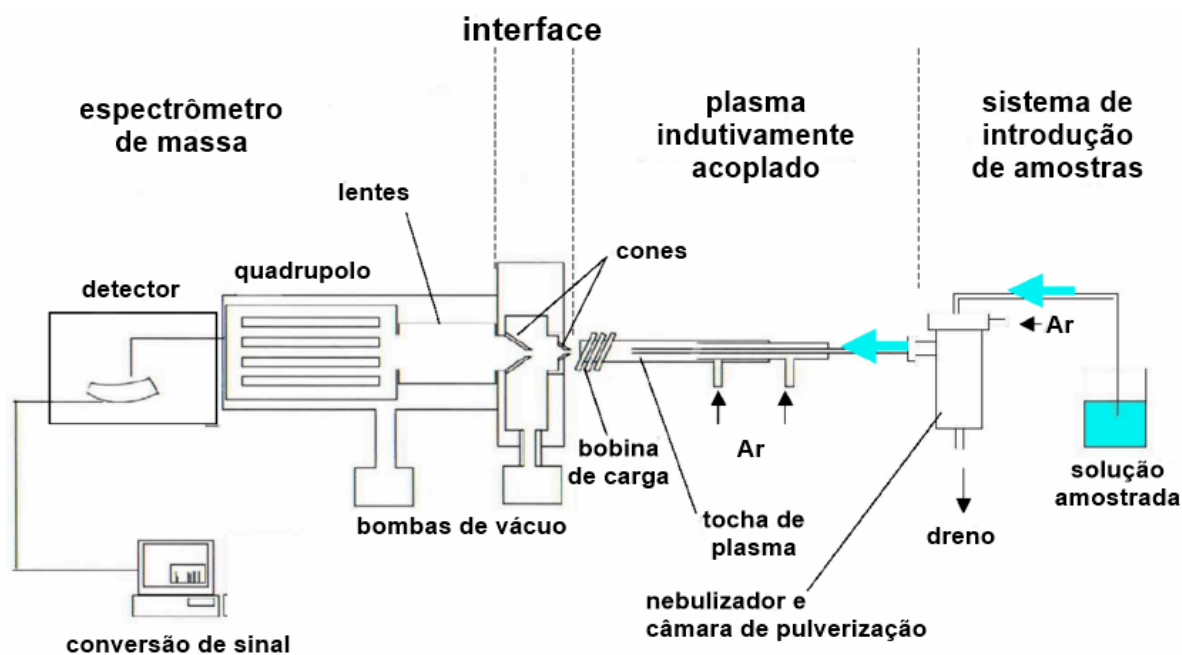
Para que cada elemento químico produza um raio-X característico – que será detectado e registrado com uma intensidade determinada –, é primordial que os elétrons situados nas camadas mais internas dos átomos (a camada K, por exemplo) sejam retirados, a fim de que um elétron que está numa camada mais externa ocupe a vacância – esse salto quântico produz um raio-X, cuja energia é típica do elemento e cujo valor é a diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos (Nascimento Filho, 1999). No tocante a essa energia, o mesmo autor salienta que a energia mínima do feixe de raios-X incidente deve ser superior à energia de ligação do elétron na camada mais interna do átomo para que ocorra o salto quântico e, conseqüentemente, a emissão do raio-X característico. De acordo com Nascimento Filho (1999), a excitação dos elementos da amostra pode ser efetuada por meio de elétrons, prótons, radiação X (gerados em tubos ou não), partículas alfa, raios gama de baixa energia. O autor ressalta que a substituição dos tubos de raios-X convencionais por fontes emissoras de radiação X ou de radiação gama de baixa energia perde sensibilidade analítica, mas torna-se mais fácil de operar, mais simples e ainda menos dispendiosa.

### **3.3.6 Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)**

O emprego desse método analítico é importante para reconhecer quantidades em partes por milhão (ppm) e em partes por bilhão (ppb) dos elementos potencialmente tóxicos – arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) –, informações requeridas pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016), e também para identificar quantidades de eventuais elementos-traço presentes nas rochas vulcânicas e nas zeolitas.

Outras técnicas como a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), a espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) e a espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) não seriam tão eficientes quanto o método analítico ICP-MS. Como vantagens, Thomas (2004) destaca os limites de detecção extremamente baixos, na ordem de partes por trilhão (ppt), a velocidade rápida de análise, a característica multielementar e a abundância isotópica suportada – se a

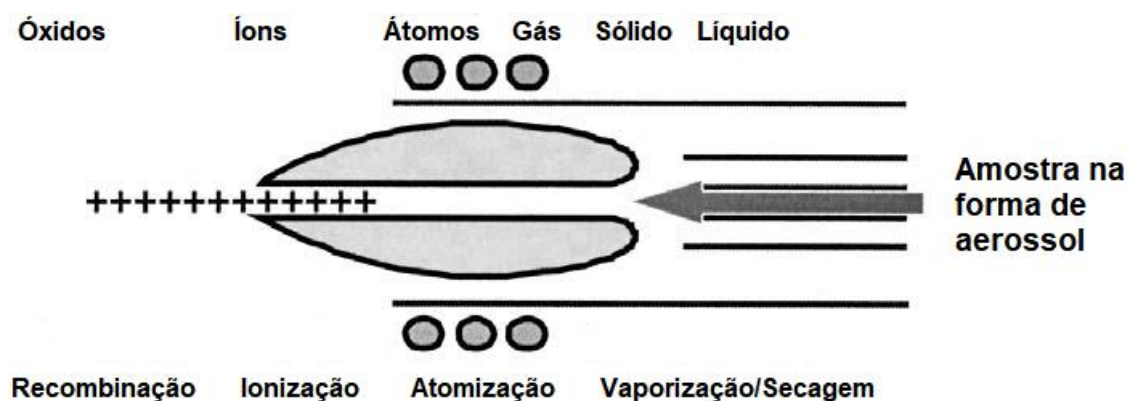
amostra contém  $^{64}\text{Zn}^+$  e  $^{66}\text{Zn}^+$ , por exemplo, ambos são identificados na análise. O mesmo autor explica como a análise por ICP-MS funciona: a amostra, que geralmente está na forma líquida, é bombeada para o sistema de introdução de amostras, o qual contém um nebulizador e uma câmara de pulverização; ela é transportada adiante como um aerossol, passa por um injetor de amostra na base do plasma e pela zona de aquecimento da tocha de plasma – nesse compartimento, a amostra é seca, vaporizada, atomizada e ionizada: seu estado anterior era o de um aerossol líquido, e passa a ser partículas sólidas e, depois, gás. Ao chegar na zona analítica do plasma, numa temperatura aproximada de 6000 a 7000 K, esse gás (que inicialmente era a amostra líquida) existe como átomos e íons no estado fundamental, sendo representativos da composição elementar da amostra. A figura 10 mostra um desenho esquemático do funcionamento de um espectrômetro de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).



**Figura 10.** Desenho esquemático do funcionamento de um espectrômetro de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Modificado de Gilstrap (2009).

O plasma é um estado físico da matéria, semelhante ao gás, em que uma porção das partículas está ionizada. O argônio (Ar) é o elemento que compõe o plasma utilizado na ICP-MS, visto que têm energia suficientemente grande para ionizar a maioria dos elementos da tabela periódica. Os íons de Ar altamente energizados têm dois papéis nessa técnica analítica: (1) produzir, a partir da amostra seca, átomos no estado fundamental; e (2) interagir com eles – a fim de remover um elétron de seu orbital – e gerar íons positivamente carregados (Fig. 11). Essa interação (excitação eletrônica) culmina no salto quântico, que é a base da emissão

atômica, e essa emissão atômica é direcionada para o espectrômetro de massa, sendo detectada e medida.



**Figura 11.** Detalhe da geração de íons positivos no plasma. Modificado de Thomas (2004).

### 3.3.7 Microsonda Eletrônica (EPMA)

A microsonda eletrônica – *electron probe microanalysis* (EPMA) – “é uma técnica para analisar quimicamente pequenas áreas selecionadas de amostras sólidas, em que raios-X são excitados por um feixe focado de elétrons” (Reed, 2005); isto é, emprega-se para obter a composição química pontual. Como vantagens do método, o autor salienta: (a) é uma técnica analítica não destrutiva; (b) o tempo necessário para cada análise é curto (1 a 5 min); (c) os cristais individuais dos minerais são analisados *in situ*, de modo que suas relações texturais não são perturbadas; (d) pode ser obtida a acurácia de  $\pm 1\%$  para elementos maiores em análises elementares quantitativas; (e) o limite de detecção é baixo o suficiente para determinar, em muitos casos, elementos menores e traços; (f) todos os elementos cujo número atômico seja acima de 3 podem ser determinados – com uma pequena variação de acurácia e sensibilidade.

Essa metodologia é um complemento à petrografia por microscopia óptica e à difração de raios-X, visto que provê informação composicional a qual auxilia na identificação da espécie mineral (Reed, 2005). Quanto às limitações do método, os microanalisadores de sonda eletrônica não são capazes de detectar os elementos mais leves (H, He e Li), de forma que a água nos minerais hidratados (as zeolitas) não pode ser analisada por essa técnica analítica (Goldstein et al., 2003; Reed, 2005). Conforme salientado por Reed (2005), outra aplicação interessante da EPMA (quando combinada com a MEV) é a possibilidade de produção de mapas de distribuição elementar, cuja resolução lateral é elevada em relação à profundidade de penetração; dessa forma, constitui-se um método de análise superficial



eficiente. Nesta monografia, foram obtidos dados de química pontual por microsonda eletrônica e mapas de distribuição elementar nas rochas de São Martinho da Serra.

## 4. RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os produtos desta pesquisa. Os resultados derivam do trabalho de campo, dos dados ainda não publicados obtidos em projetos anteriores e da compilação de dados da literatura.

### 4.1 Trabalho de campo

Foi realizada uma única saída de campo, no turno da manhã, para visitação da Pedreira Incopel – Indústria e Comércio de Pedras Ltda, no município de Estância Velha. A pedreira está disposta no formato de anfiteatro voltado para o sul, estende-se por cerca de 430 m e é organizada em degraus. A figura 12 demonstra, em um panorama geral, a disposição desses patamares bem como a litologia aflorante; o setor a oeste desse anfiteatro, não fotografado, não é mais explorado e está praticamente tomado pela vegetação arbórea, impossibilitando a coleta de amostras. Desse modo, a extensão aflorante útil para o trabalho de campo é de aproximadamente 250 m, que consiste na frente de lavra voltada para SW.



**Figura 12.** Frente de lavra voltada para SW. Fotografia na orientação NW-SE, com o espesso derrame explorado em degraus (A-E), a duna interderrame (F) e o derrame posterior (G). Extensão horizontal da imagem: 250 m.

Na figura 12, reconhece-se um espesso derrame explorado em degraus – denominado Derrame A nesta pesquisa –, de cerca de 40 m, que cobriu as dunas eólicas da Formação Botucatu. Sobre ele, desenvolveu-se uma duna interderrames de aproximadamente 25 m de altura e, sobreposta a ela, um derrame posterior de cerca de 20 m de espessura. Dentre essas litologias, o Derrame A foi selecionado para a coleta de amostras e descrição das principais feições características da frente de lavra dada sua expressividade, isto é, por ser o derrame mais explorado e espesso. Cabe esclarecer que, embora a frente de lavra esteja compartimentada em degraus, esses patamares não correspondem a derrames diferentes, e sim a espaços estruturalmente estáveis por onde os caminhões podem circular – portanto, a menção aos degraus pretende apenas facilitar o entendimento acerca da distribuição espacial dos três setores dentro do Derrame A. Pelas observações de campo, é coerente segmentar o Derrame A em três setores, a saber: base vesicular (BV), setor sem vesículas (SSV) e topo vesicular (TV), os quais estão esquematizados na figura 13.

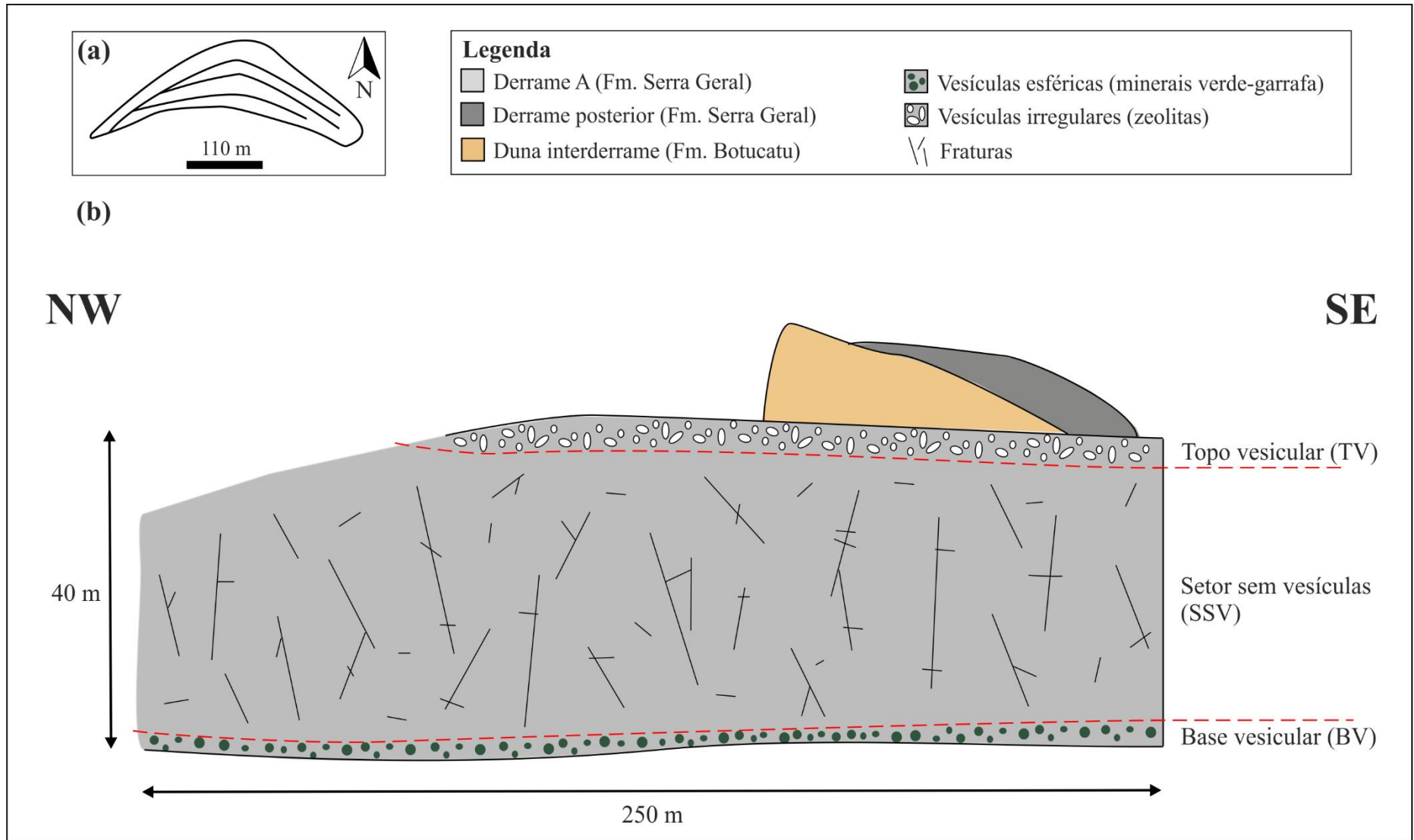
No Derrame A, foi possível reconhecer estes setores:

- **Base Vesicular (BV):** tem cerca de 60 cm de espessura e, na figura 12, distribui-se espacialmente no degrau A. Esse setor está superposto a rochas sedimentares da Fm. Botucatu, com as quais apresenta uma feição de interação – sinalizada por uma depressão tracejada na figura 14 –; o contato entre essas duas litologias é nítido, marcado por uma superfície de oxidação alaranjada. A BV é afanítica e de cor marrom escuro, apresentando abundantes vesículas esféricas (0,2 cm a 2 cm), totalmente preenchidas por minerais submilimétricos de cor verde-garrafa, e, com menor frequência, por calcita, formando aglomerados. O final da BV e o início do SSV é gradual e pouco nítido, cada vez menos vesiculado.

- **Setor Sem Vesículas (SSV):** é a porção mais espessa do derrame, com aproximadamente 38 m; na figura 12, esse setor ocupa os degraus A, B, C e D. A rocha basáltica é afanítica, texturalmente maciça e de cor cinza escuro, estando muito fraturada (Fig. 15). As fraturas são dispostas de modo aleatório; porém, as de maior extensão e proeminência são as que têm mergulho mais acentuado ( $> 70^\circ$ ), cujo azimute é majoritariamente SW. Não se percebe preenchimento ou qualquer cimentação supergênica entre essas fraturas. Neste setor não se notam vesículas de quaisquer tipos.

- **Topo Vesicular (TV):** tem cerca de 1,50 m de espessura e exibe feições como vesículas irregulares e níveis de segregação (Fig. 16). Na figura 12, o TV está espacialmente disposto no degrau E. O limite entre o SSV e o TV é gradual e discreto, marcado pelo aparecimento de delgados níveis de segregação sub-horizontais, às vezes sinuosos,

descontínuos e de espessura regular (variando de 0,8 cm a 1,5 cm), com vesículas tendendo a formar elipsoides horizontais (com eixo maior medindo entre 0,2 cm e 1,3 cm) e totalmente preenchidas por zeolitas; esses níveis estão dispostos com espaçamento cerca de 10 cm a 20 cm um do outro. Logo acima dessas feições, há uma zona vesicular de 80 cm de espessura, lateralmente contínua, cujas cavidades são majoritariamente preenchidas por zeolitas, e, em menor ocorrência, calcita e sílica. Essa zona pode ser segmentada horizontalmente em duas zonas vesiculares igualmente espessas (40 cm cada), tomando-se como critério o tamanho das vesículas. A zona vesicular inferior (ZVI) é caracterizada por abundantes cavidades de formas irregulares, raramente esféricas, medindo de 1,5 cm a 2,5 cm; já a zona vesicular superior (ZVS) contém vesículas numerosas e diminutas (0,1 cm a 0,3 cm), também de formatos irregulares e raramente esféricos. A rocha no setor de topo vesicular é afanítica e de cor cinza médio.



**Figura 13.** Esquema da frente de lava da Pedreira Incopel. (a) Vista em planta da área total da pedreira, incluindo a frente de lava não mais explorada (a oeste). (b) Esquema da frente de lava voltada para SW, atualmente explorada, ilustrando a setorização do afloramento em vista frontal.





**Figura 14.** Imagem da base vesicular na orientação NW-SE. As setas amarelas indicam dois aglomerados elipsoidais de calcita (5 cm de diâmetro no eixo maior), alongados lateralmente, que ocorrem esparsamente na base. A seta azul indica uma porção de vesículas esféricas, preenchidas parcial ou totalmente por minerais verde-garrafa. A linha tracejada vermelha indica o limite entre a base do Derrame A e as rochas sedimentares, sendo perceptível uma pequena depressão (feição de afundamento da lava) abaixo das setas amarelas. Marreta: 28 cm.



**Figura 15.** Imagem do setor sem vesículas na orientação NW-SE, evidenciando o fraturamento aleatório e a ausência de vesículas. Marreta: 28 cm.





**Figura 16.** Imagem do topo vesicular (TV) na orientação NW-SE. (a) Vista geral. A linha tracejada delimita o TV, e as setas indicam os níveis de segregação. Altura do observador: 1,85 m. (b) A linha tracejada amarela mostra o limite do TV, e a preta separa a ZVI e a ZVS. (c) Detalhe de um nível de segregação. É lateralmente contínuo, por vezes sinuoso e contém vesículas achatadas horizontalmente e preenchidas por zeolitas.

## 4.2 Descrição macroscópica

Esta seção discorre acerca das observações feitas em amostras da Pedreira Incopel, obtidas durante o trabalho de campo, e da Pedreira Municipal de Morro Reuter, as quais foram coletadas em projetos anteriores. As amostras selecionadas representam as melhores exposições de zeolitas da região estudada, além de serem as vesículas maiores e com mais variedades de espécies, facilitando a análise e a interpretação. Cabe salientar, ainda, que a seção está subdividida em tópicos para melhor organização das descrições em cada pedreira.

### 4.2.1 Rochas vulcânicas

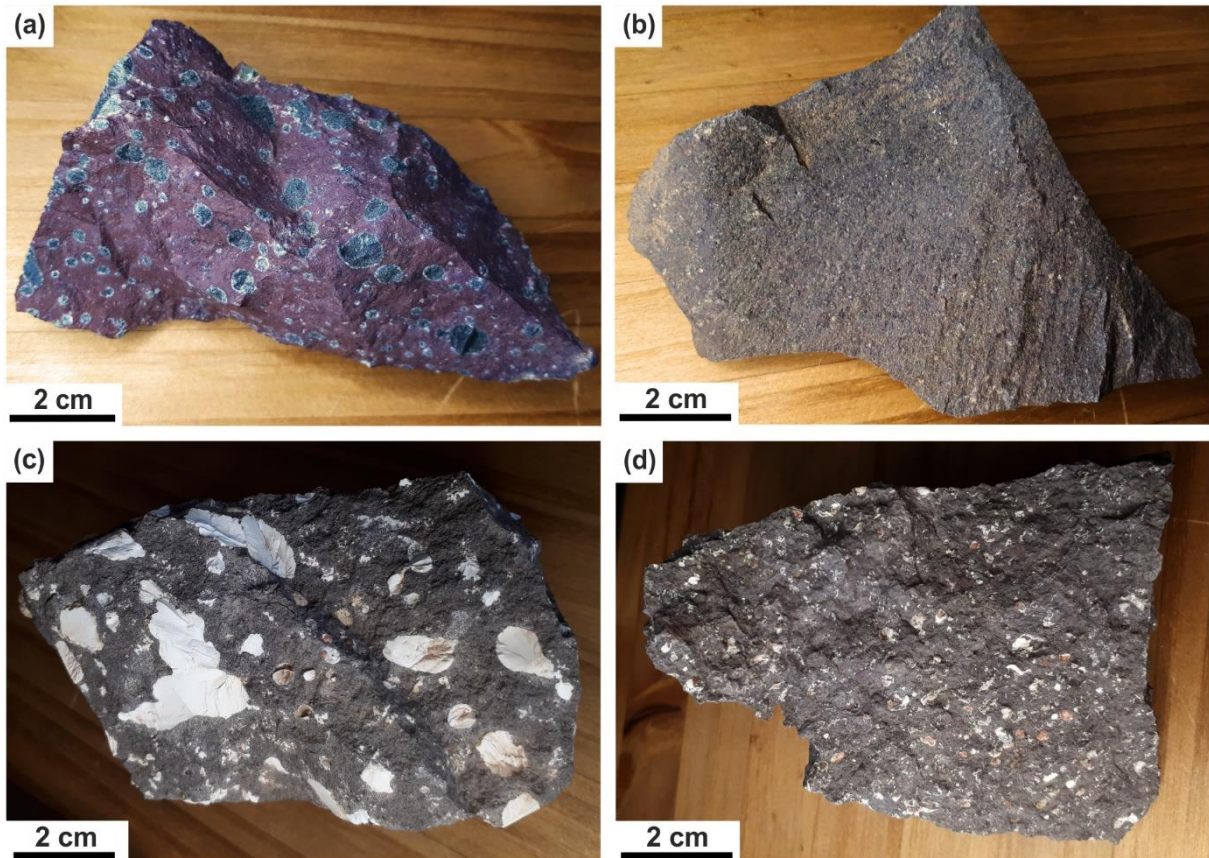
As considerações que seguem se referem à Pedreira Incopel. Conforme mencionado anteriormente, o derrame descrito e denominado A é composto pelas seguintes subdivisões e características:

A base vesicular (BV) do Derrame A é composta por uma matriz de granulometria muito fina, de cor marrom avermelhado. Observam-se raros e diminutos ( $< 1$  mm) remanescentes dos minerais, como ripas de plagioclásio. Cerca de 20% da rocha nesse setor é constituída por vesículas (Fig. 17a).

As rochas coletadas no Setor Sem Vesículas (SSV) (Fig. 17b) são compostas por uma matriz fanerítica fina, cinza escuro com tonalidades marrons, e contêm plagioclásio (55%), piroxênio (35%), opacos (8%) e sulfeto (2%). O plagioclásio se apresenta ripiforme, subédrico, de brilho vítreo e incolor, com tamanho variando entre  $< 1$  mm e 2 mm; frequentemente exhibe alterações para argilominerais (ou completamente alterado, ou formando uma delgada borda de alteração). O piroxênio está consideravelmente alterado para um mineral de coloração verde-garrafa; é subédrico e mede até 1 mm. Os opacos, por sua vez, apresentam coloração preta ou vermelho escuro, em geral de brilho vítreo ou fosco e configuram-se como cristais entre  $< 1$  mm e 2 mm; os sulfetos são subédricos a anédricos, têm brilho metálico e cor acobreada, medindo cerca de 1 mm, apresentando, ainda, feições de dissolução (diminutas cavidades sem preenchimento posterior).

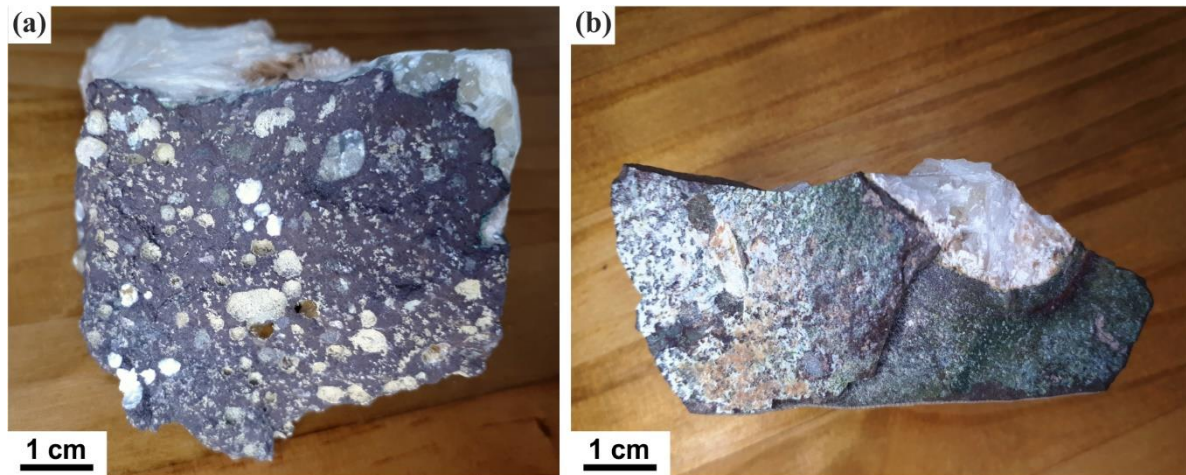
O topo vesicular (TV) do derrame, por sua vez, constitui-se de uma rocha basáltica de granulometria muito fina ( $< 1$  mm), sendo constituída por cerca de 20-25% de vesículas (Fig. 17c,d). Identificam-se plagioclásio (abundante), opacos (comum), piroxênio (comum) e alterações pontuais para minerais submilimétricos de cor creme, de aspecto esfarelento.





**Figura 17.** Amostras de mão coletadas nos diferentes setores do Derrame A, na Pedreira Incopel. (a) Base vesicular (BV). (b) Setor sem vesículas (SSV). (c) Topo vesicular (TV), amostra da zona vesicular inferior (ZVI). (d) Topo vesicular (TV), amostra da zona vesicular superior (ZVS).

As rochas da Pedreira Municipal de Morro Reuter, por sua vez, são constituídas de matriz afanítica, de cor cinza escuro a marrom avermelhado. Aproximadamente 15% da rocha é vesiculada – salvo exceções em que as cavidades compõem em torno de 30-35% da amostra (Fig. 18a). Percebem-se raros fenocristais euédricos de plagioclásio (até 1,5 mm) dispersos na matriz, sem orientação preferencial. Minerais submilimétricos de cor verde (provavelmente celadonita) são comuns e substituem pontualmente outros minerais ( $\leq 0,5$  mm). Ainda, é comum a presença de superfícies de alteração (Fig. 18b) no entorno de vesículas cuja dimensão ultrapassa 3 cm; essas superfícies são marcadas por aglomerados anédricos de calcita, com os quais coexistem aglomerados de dois minerais submilimétricos de tons verdes (celadonita e esmectita provavelmente) e minerais de cor marrom acobreado, geralmente quadrados ( $< 0,5$  mm) e dispostos em aglomerados.



**Figura 18.** Feições em rochas da Pedreira Municipal de Morro Reuter. (a) Amostra cujas vesículas representam cerca de 30% da rocha. (b) Superfície de alteração ao redor de uma vesícula parcialmente preenchida por estilbita; à esquerda, calcita; à direita, agregados submilimétricos de argilominerais verdes.

#### 4.2.2 Zeolitas

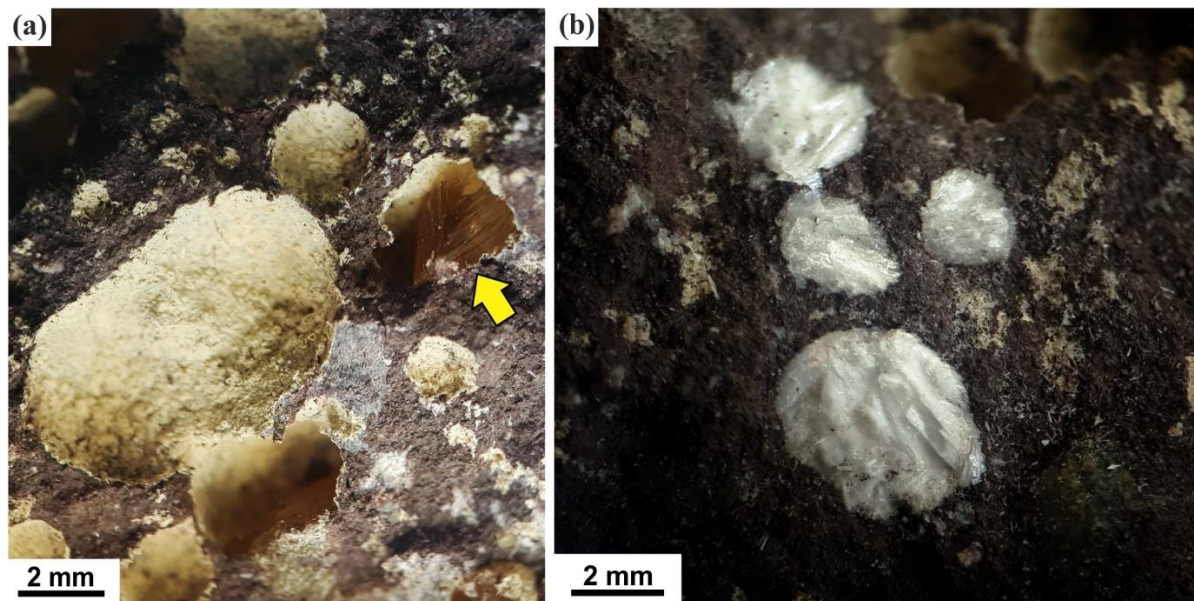
Esta subdivisão engloba as descrições das vesículas preenchidas por zeolitas e da sua morfologia cristalina, quando é possível diferenciar suas espécies.

Na Pedreira Incopel, as vesículas preenchidas por zeolitas são identificadas apenas no TV, aparecendo na zona vesicular e nos níveis de segregação que a antecedem poucos centímetros na pilha vulcânica. Tanto a zona vesicular inferior (ZVI) quanto a superior (ZVS) contêm cavidades totalmente preenchidas por zeolitas, formando agregados maciços, às vezes radiais, de cor creme ou esbranquiçada e de brilho fosco, sem haver, contudo, características diagnósticas para distinguir suas espécies; dessa forma, são indiferenciáveis macroscopicamente. Na ZVI, nota-se que as vesículas maiores (1,5 cm até 2,5 cm) têm formatos muito irregulares, sendo que as formas esféricas são menos abundantes e menores (0,2 cm a 0,8 cm). As cavidades da ZVS são menores (0,1 cm a 0,3 cm) do que as da ZVI e de formato esférico. Há ainda abundantes veios delgados, irregulares e descontínuos de zeolita (até 1 cm de comprimento), muitas vezes em formas retorcidas, nem sempre conectando cavidades.

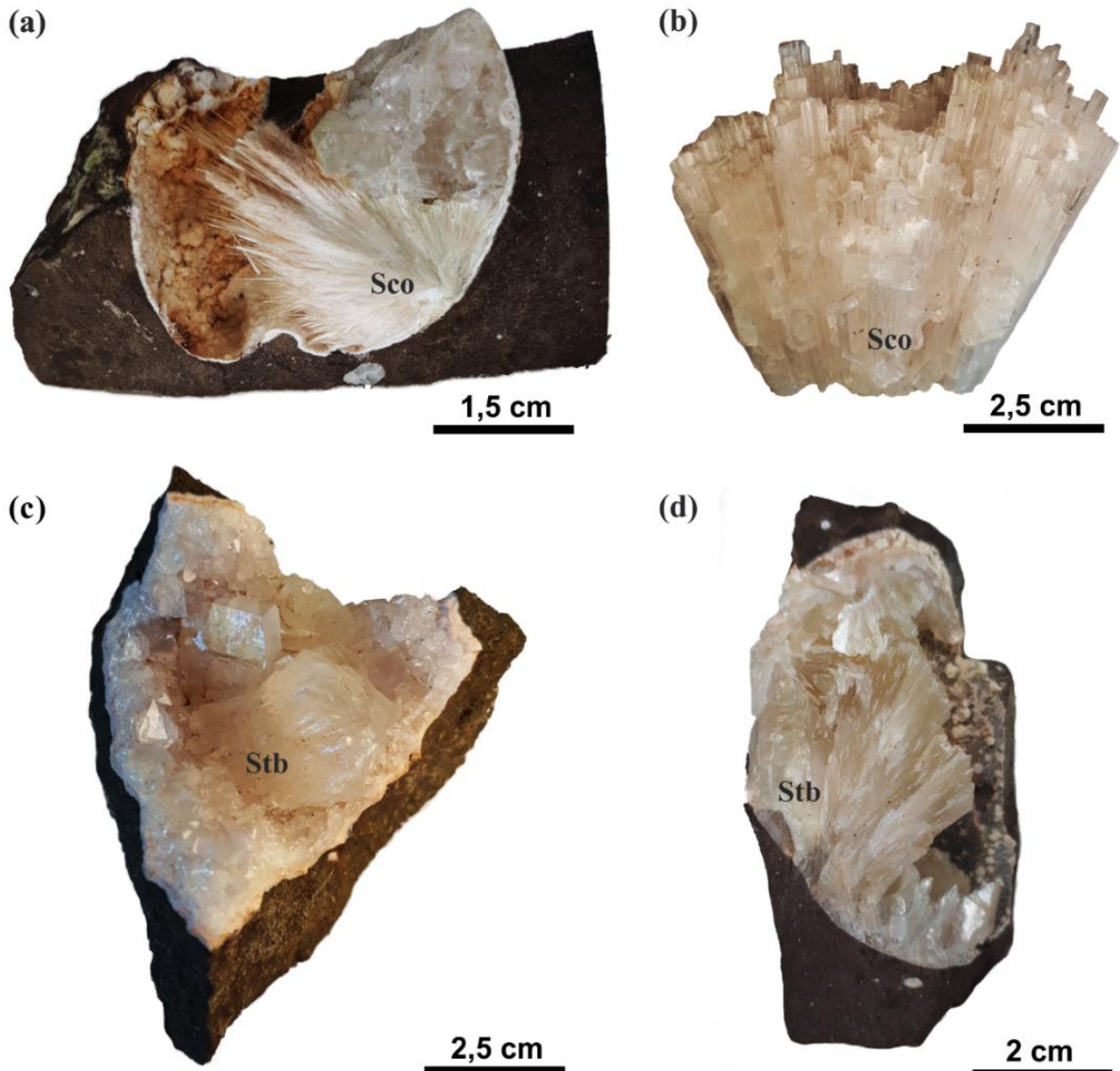
Nas amostras disponíveis para a Pedreira Municipal de Morro Reuter, percebem-se cavidades de dimensões muito variadas (< 1 mm até 10 cm), sendo que as menores (< 2 cm) são, em geral, esféricas ou elipsoidais, e as maiores (> 2 cm), irregulares. Identificam-se laumontita (Fig. 19b) e agregados maciços de zeolitas ocupando todo o espaço das cavidades menores; nas maiores, porém, não se observa preenchimento completo. A heulandita (0,3 cm



a 2,5 cm) é um mineral comum nas cavidades maiores, formando os típicos hábitos caixão, blocoso, em sela (Fig. 19a) e coexistindo com calcita, quartzo e outras zeolitas. Preenchendo parcialmente cavidades cujo diâmetro é superior a 5 cm, foram identificadas escolecita (formando acículas e prismas incolores de até 8 cm de comprimento) e estilbita (bege a amarelada, tendendo ao hábito de gravata-borboleta) (Fig. 20). É frequente o desenvolvimento de cristais euédricos e de maior dimensão de estilbita, escolecita e heulandita em cavidades de diâmetro superior a 5 cm.



**Figura 19.** Vesículas na Pedreira Municipal de Morro Reuter. (a) Cavidades vazias revestidas por argilominerais de cor amarelo ocre; a seta amarela indica um cristal de heulandita alaranjada com hábito de sela desenvolvido dentro de uma vesícula. (b) Laumontita desidratada e de aspecto esfarelento preenchendo completamente cavidades esféricas e milimétricas.



**Figura 20.** Espécies de zeolitas encontradas na Pedreira Municipal de Morro Reuter. Legenda: **Sco**: escolecita; **Stb**: estilbita. (a) Escolecita com hábito acicular. (b) Escolecita incolor, formando prismas longos. (c) Estilbita incolor, tendendo ao hábito de gravata-borboleta. (d) Estilbita com apenas a metade das gravatas-borboleta, com topo terminando em ponta-de-lança.

#### 4.2.3 Rochas vulcânicas vesiculadas: relação entre vesículas e matriz

Neste subtópico, enquadram-se as rochas coletadas na BV e no TV da Pedreira Incopel e, para fins de organização, as descrições da relação entre a matriz e as vesículas estão compartimentadas conforme o setor no Derrame A.

Na base vesicular, a maioria das vesículas é esférica e, em menor abundância, elipsoidais; variam muito em tamanho ( $\leq 0,1$  cm a 1,5 cm) e são parcialmente ou totalmente preenchidas por minerais submilimétricos verde-garrafa (Fig. 21). Observam-se algumas diferenças quanto a essas cavidades: (a) as maiores ( $> 1$  cm) alojam minerais de textura

maciça, com borda de alteração de cor caramelo; (b) as de tamanho variável entre 0,1 cm e 0,9 cm acomodam minerais de textura microgranular, exibindo borda esbranquiçada. Essas considerações podem sugerir espécies diferentes preenchendo as vesículas. As cavidades mais diminutas ( $\leq 0,1$  cm) estão preenchidas por sílica ou, menos frequentemente, por calcita. Não se observam zeolitas nesse setor.

No topo vesicular, o contato entre as vesículas e a matriz é nítido. Na ZVI, observa-se a presença de uma sutil borda de alteração ao redor de algumas vesículas (Fig. 22) e, sobre outras, feições de oxidação. Além disso, existem feições de fraqueza (talvez clivagens ou fraturas) na maioria dos agregados de zeolita (Fig. 23), às vezes penetrando a vesícula de uma extremidade à outra; as fraturas são muito raras na ZVS.

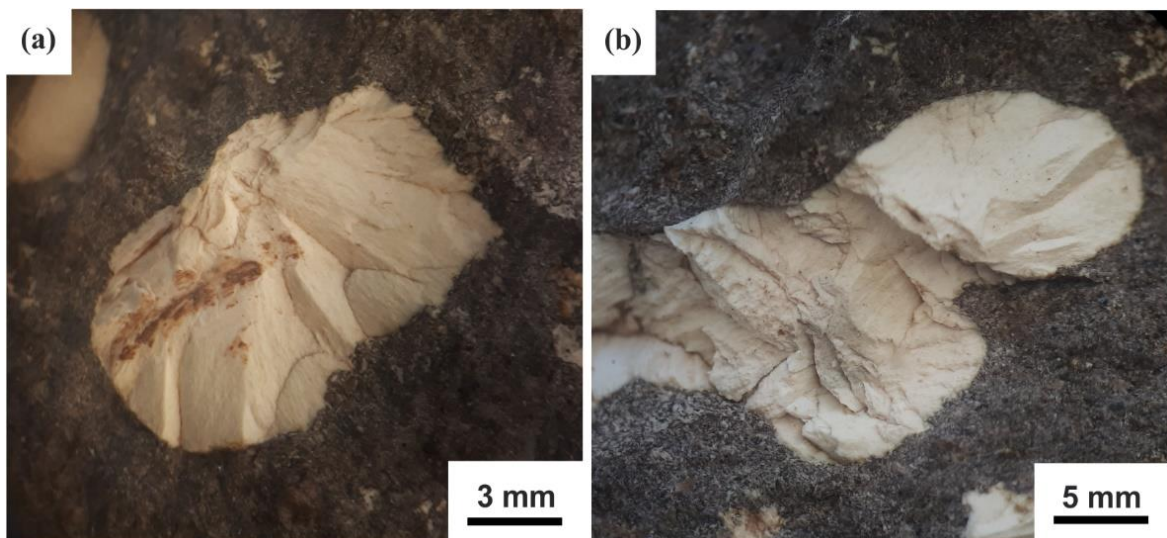


**Figura 21.** Cavidades da BV com diferentes preenchimentos. A vesícula maior é preenchida por um mineral de textura maciça e tem borda de alteração de cor caramelo. As vesículas menores são preenchidas por um mineral verde-garrafa exibindo textura microgranular e envoltas por uma borda esbranquiçada.





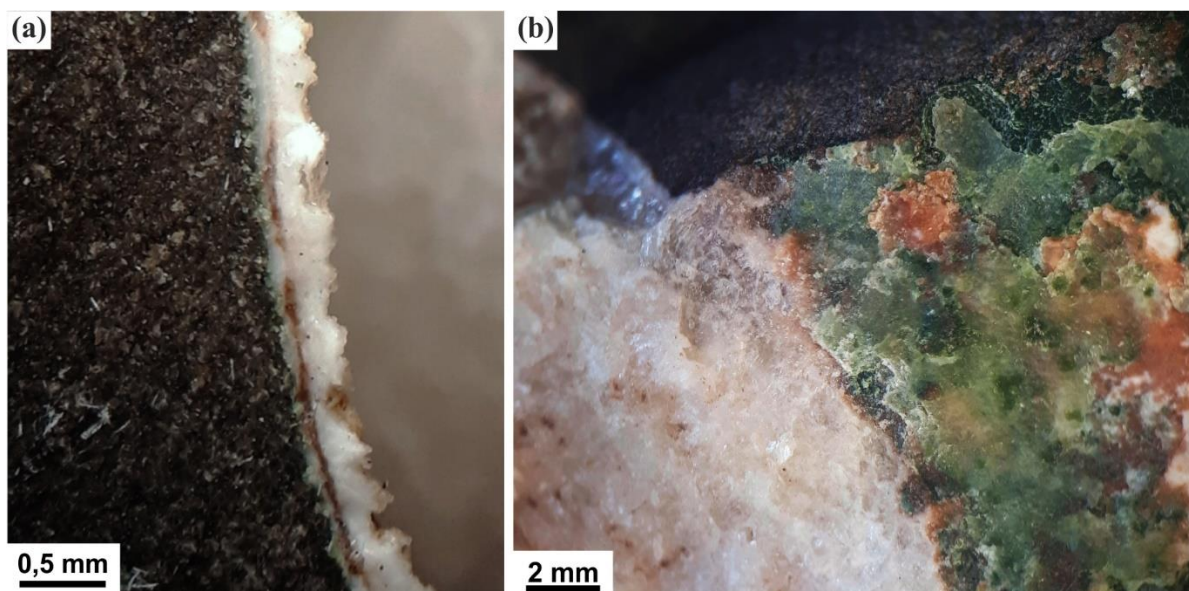
**Figura 22.** Delgada borda de alteração, de cor caramelo, em uma vesícula preenchida por zeolita na zona vesicular inferior.



**Figura 23.** Detalhe dos agregados maciços de zeolitas. (a, b) Feições de fraqueza em dois agregados da zona vesicular inferior.

Quanto à Pedreira Municipal de Morro Reuter, cerca de 20% das cavidades menores (< 2 cm) são vazias, mas se notam argilominerais submilimétricos de cor amarelo ocre revestindo suas paredes. O contato das vesículas com a rocha vulcânica é nítido, muitas vezes sem borda de alteração (Fig. 24a). No entorno das vesículas de diâmetro superior a 5 cm, comumente se vê uma superfície com minerais de alteração submilimétricos esverdeados (provavelmente celadonita), por vezes associados a agregados maciços e avermelhados de

zeolitas (Fig. 24b). Não se observa fraturamento nas cavidades preenchidas. Algumas amostras apresentam delgados veios (< 1 mm de espessura) irregulares e descontínuos, preenchidos por sílica e por zeolitas, que muitas vezes conectam cavidades.



**Figura 24.** Relação das vesículas com a matriz na Pedreira Municipal de Morro Reuter. (a) Cavidade revestida por heulandita, de contato nítido e sem borda de alteração. (b) Superfície de alteração (tons esverdeados) no entorno de uma cavidade preenchida por escolecita (esbranquiçada, à esquerda).

### 4.3 Petrografia

A seguir, constam as descrições por microscopia óptica das rochas vulcânicas com e sem vesículas, subdivididas pela região onde foram amostradas. Um dos critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016) trata do teor de SiO<sub>2</sub> livre – entende-se por SiO<sub>2</sub> livre os polimorfos da sílica e suas formas criptocristalinas (quartzo, cristobalita, calcedônia, etc) –, que deve ser inferior a 25% em volume/volume e que pode ser mensurado por esta técnica analítica.

#### 4.3.1 Pedreira Incopel

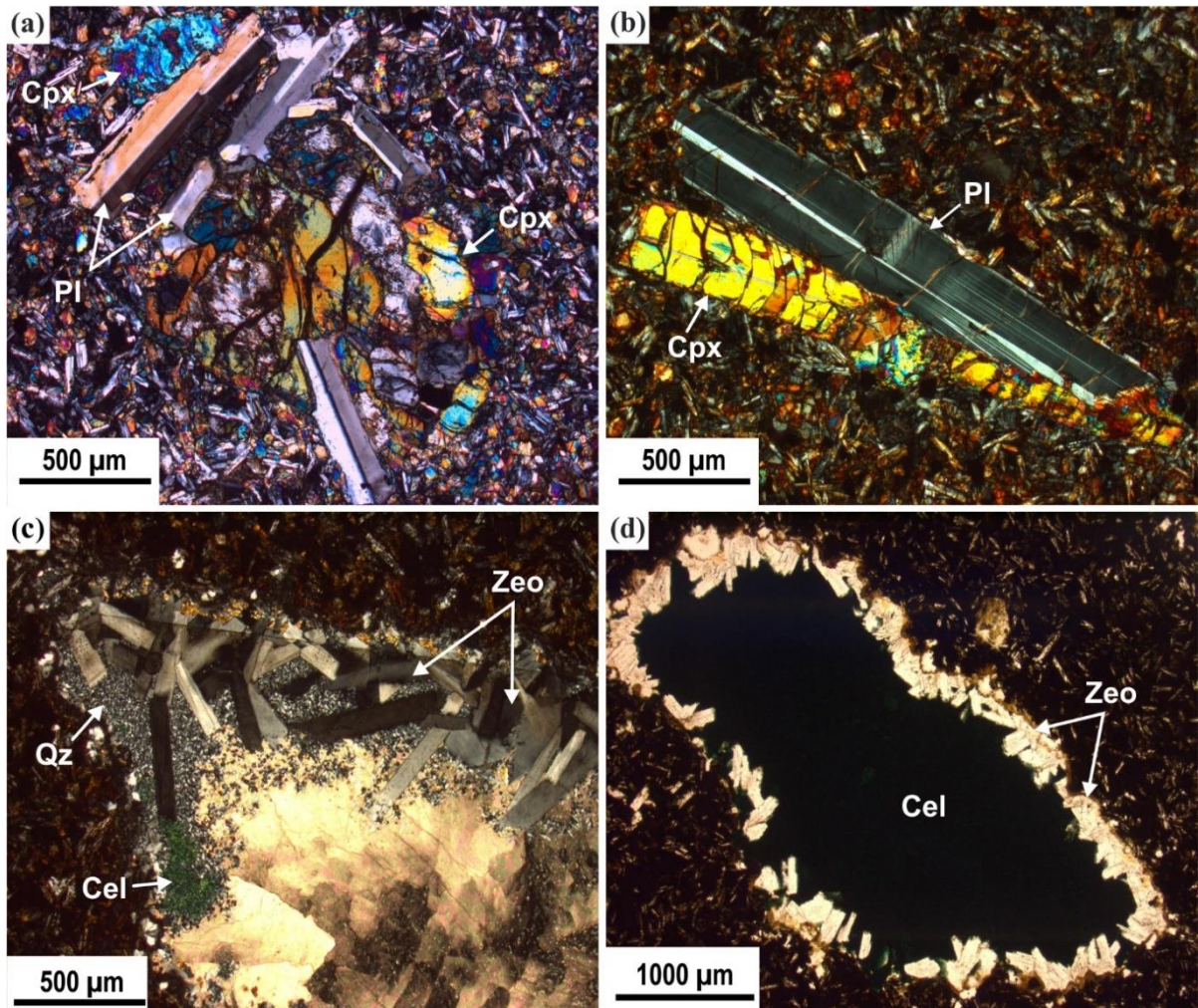
A rocha é hipocristalina, constituída predominantemente de uma matriz muito fina, que está alterada para argilominerais de cor marrom escuro, dificultando o reconhecimento dos cristais. Os fenocristais de plagioclásio (comuns, de tamanho variável entre < 0,5 mm e 1 mm) formam ripas subédricas com uma relação comprimento/largura de até 6:1 e exibem, às

vezes, textura glomeroporfirítica, configurando prismas subédricos a anédricos; raramente exibem feição de dissolução no centro. Os opacos (5%) estão disseminados na matriz e são anédricos, e os raros fenocristais de clinopiroxênio (< 0,5 mm) estão alterados para minerais de cor castanho claro. Aproximadamente 15% da rocha é composta de cavidades (< 1 mm até 4 mm) irregulares (abundantes) e esféricas (raras). Sobre essas vesículas, a maioria (55-65%) está totalmente preenchida por quartzo microcristalino, cerca de 30-40% são vazias, mas apresentam as paredes revestidas por uma delgada camada de quartzo e em torno de 5% estão totalmente preenchidas por agregados de zeolitas, cuja espécie não foi possível identificar por microscopia. O quartzo está restrito ao preenchimento de cavidades, não constituindo mais do que 5-10% do volume da rocha.

#### **4.3.2 São Martinho da Serra**

As rochas da região são hipocristalinas e têm granulação muito fina (< 0,2 mm) a fina (0,9 mm), composta de plagioclásio (50-55%), clinopiroxênio (30-35%) e opacos (10-15%). Fenocristais de plagioclásio (0,5 mm a 1,5 mm) são subédricos, frequentemente exibindo textura glomeroporfirítica juntamente com fenocristais de clinopiroxênio (0,5 mm a 2 mm) (Fig. 25a,b). Os cristais de plagioclásio que fazem parte da matriz muito fina exibem argilização, o que lhes confere cor castanho amarelado a esverdeado e aspecto turvo a nicóis descruzados; os fenocristais, contudo, não têm essas feições de alteração. Os minerais opacos, dispersos na matriz, formam cristais quadrados a retangulares, às vezes com textura glomeroporfirítica, e também assumem formas anédricas, de tamanho entre < 0,1 mm e 5 mm; os cristais maiores (> 3 mm) apresentam feições de dissolução no centro. Aproximadamente 10-15% da rocha é constituída de vesículas irregulares (muito comum), elipsoidais (comum) e esféricas (raro), com até 1 cm de diâmetro, cujos preenchimentos podem ser quartzo (muito comum), celadonita (comum, como agregados microgranulares) ou zeolita (comum, na forma prismática ou como agregados radiais). Ressalta-se que a presença de quartzo se limita ao preenchimento de algumas vesículas e constitui no máximo 8-10% da rocha. As cavidades – tanto vazias quanto preenchidas – frequentemente são bordejadas ou por argilominerais (esmectita e celadonita), ou por prismas de zeolitas (Fig. 25 c,d).





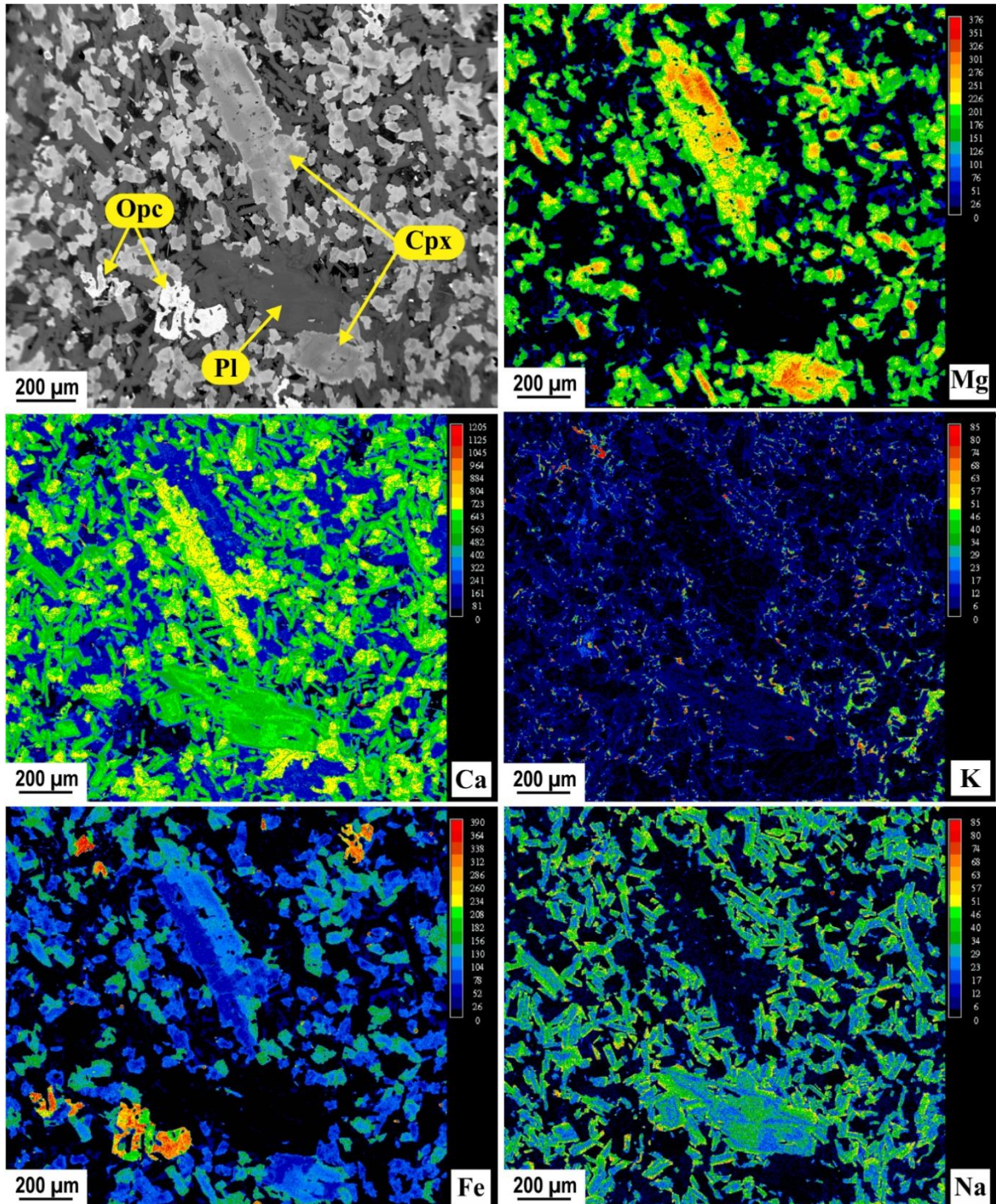
**Figura 25.** Fotomicrografias das rochas de São Martinho da Serra. (a, b) Texturas glomeroporfíricas de plagioclásios e clinopiroxênios a nicóis cruzados. (c) Vesícula preenchida por zeolita e bordada por prismas de zeolita e por aglomerados de cristais de quartzo e de celadonita a nicóis cruzados. (d) Vesícula elipsoidal bordada por zeolita e preenchida por celadonita a nicóis descruzados. Legenda: **Cpx:** clinopiroxênio. **Pl:** plagioclásio. **Zeo:** zeolita. **Qz:** quartzo. **Cel:** celadonita.

#### 4.4 Análises de microscopia eletrônica de varredura

Obtiveram-se mapas de distribuição elementar (Ca, K, Mg, Fe e Na) de um basalto coletado no município de São Martinho da Serra, os quais constam na figura 26. Foram destacados, nessa figura, três minerais principais (clinopiroxênios, plagioclásio e opacos) por serem fenocristais. Os mapas de distribuição elementar revelam que os teores mais elevados de Mg estão nos clinopiroxênios, minerais que contêm pouco Fe e um conteúdo intermediário a baixo de Ca, conforme a escala da imagem; K e Na são praticamente irrelevantes para essa espécie. Quanto aos plagioclásios, fica evidente a maior concentração de Ca do que de Na, além da ausência de Mg e de Fe e do baixo teor de K. Os opacos, por sua vez, são



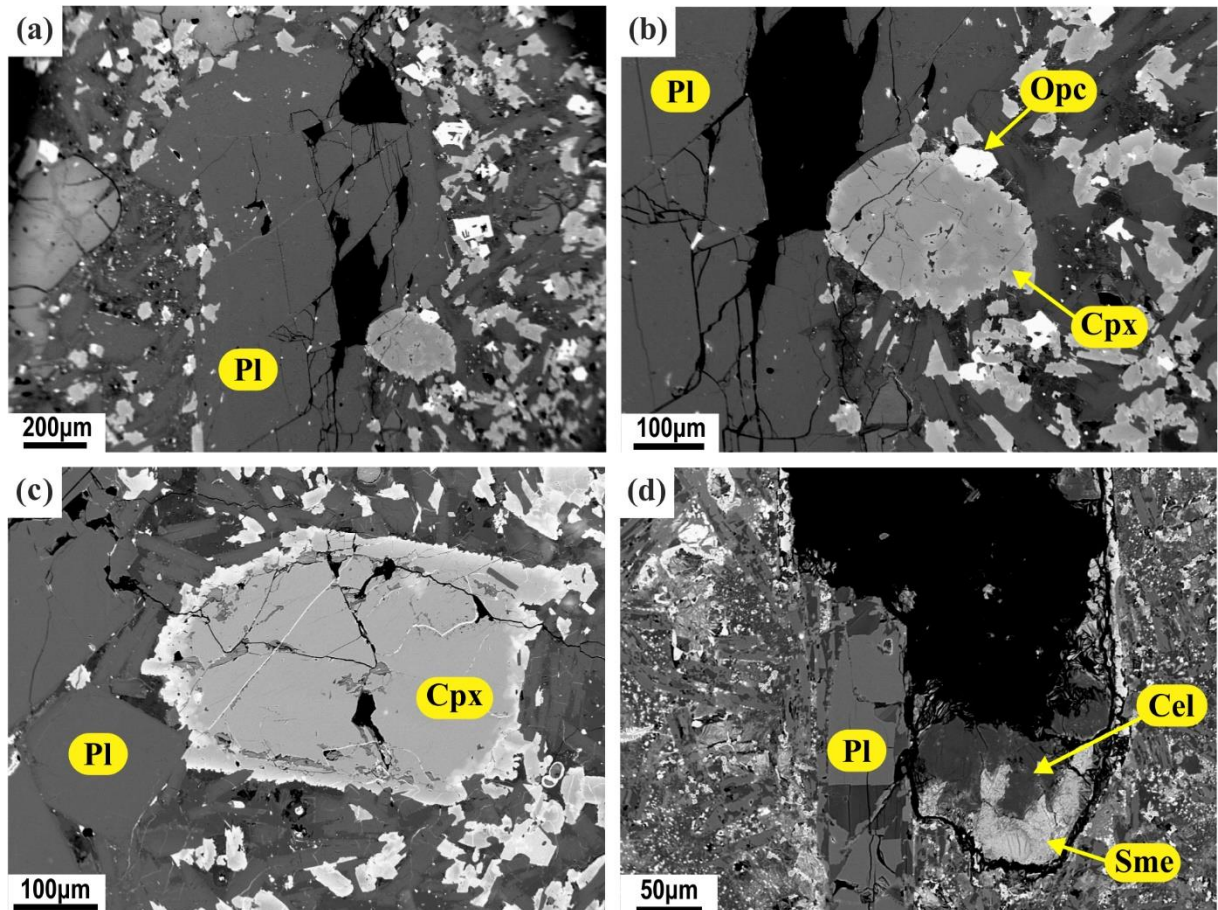
enriquecidos em Fe, que é o único elemento significativo para esses minerais entre os cinco analisados.



**Figura 26.** Mapas de distribuição elemental (em ppm) em basalto de São Martinho da Serra, evidenciando três fenocristais: clinopiroxênios (Cpx), plagioclásio (Pl) e opacos (Opc). Tons pretos e azuis representam quantidades baixas do elemento, enquanto tons avermelhados indicam os teores mais elevados da área de análise.



Com a técnica analítica de MEV, Michelin (2007) adquiriu imagens BSE dos basaltos e andesitos basálticos de São Martinho da Serra (Fig. 27), evidenciando microfraturas nos minerais, texturas ígneas e a borda de cavidades.

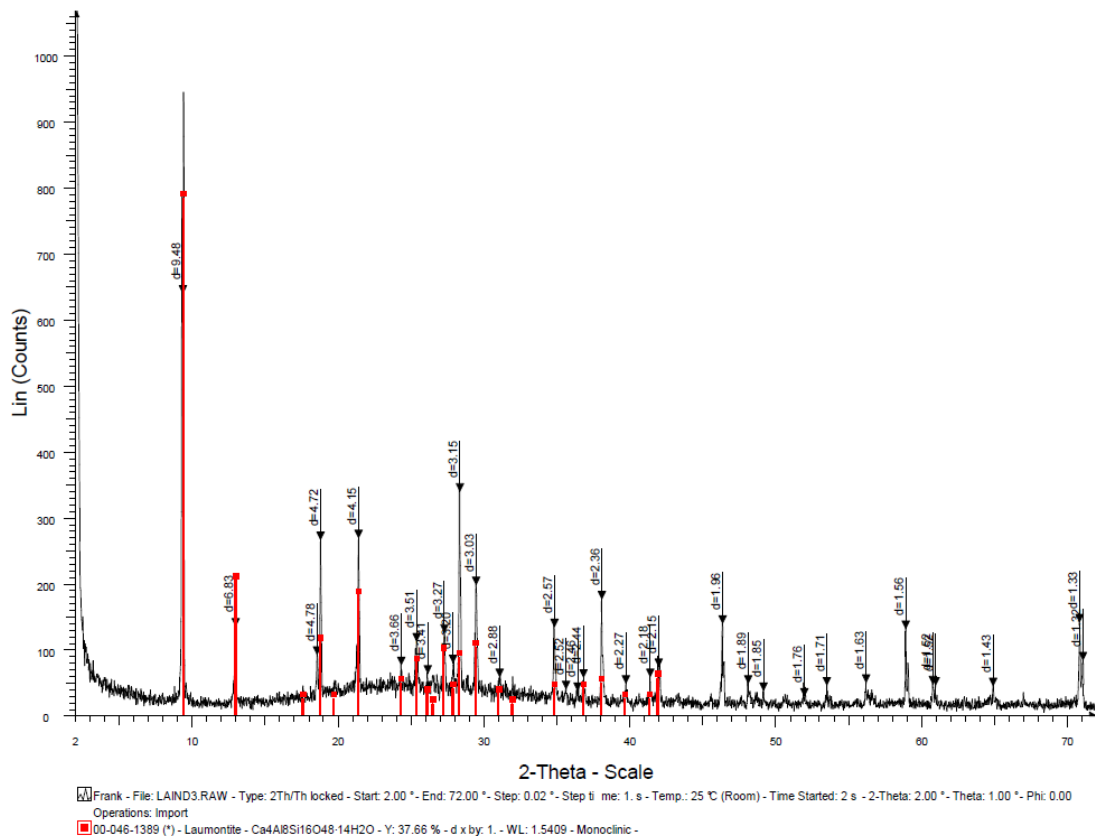


**Figura 27.** Imagens BSE de basaltos e andesitos basálticos de São Martinho da Serra. (a, b, c) Textura glomeroporfírica de plagioclásio e clinopiroxênio e suas microfraturas abundantes. (d) Borda de uma cavidade oca delimitada irregularmente por celadonita e esmectita. Modificado de Michelin (2007). Legenda: **Pl**: plagioclásio; **Cpx**: clinopiroxênio; **Opc**: mineral opaco; **Cel**: celadonita; **Sme**: esmectita.

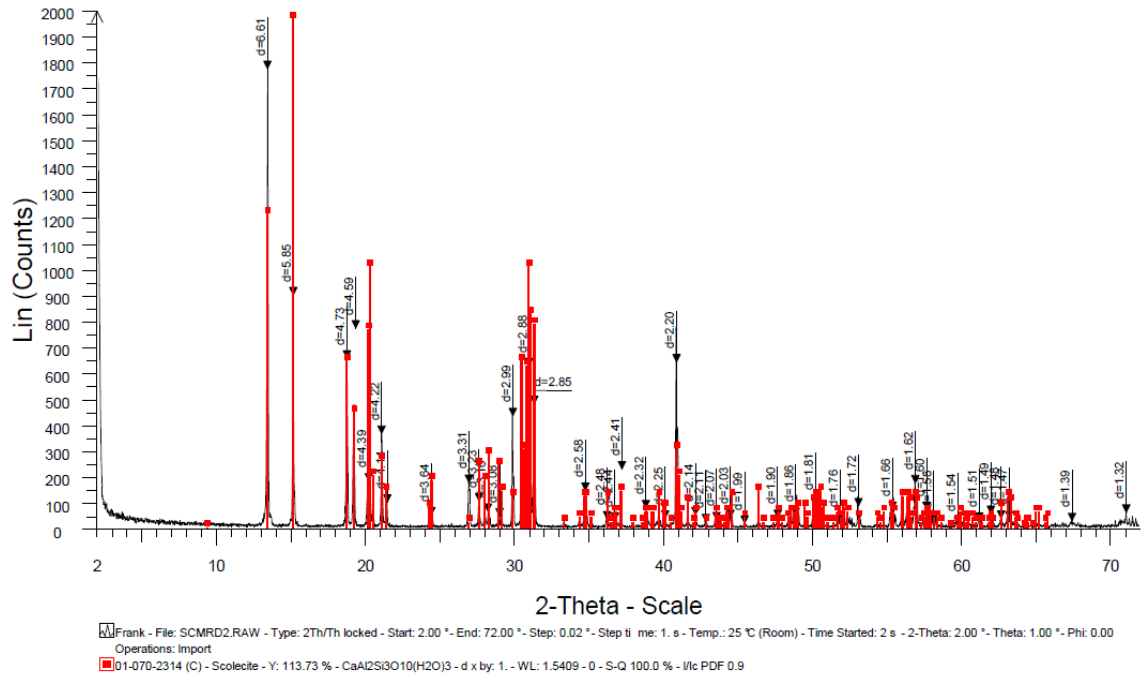
#### 4.5 Análises de difração de raios-X

As análises mineralógicas efetuadas, em geral, pela técnica de difração de raios-X (DRX) propiciam a identificação das variadas espécies minerais presentes nas rochas, ensejando interpretações importantes para avaliar o seu potencial remineralizador e a contribuição nutricional de cada mineral ao solo, por exemplo.

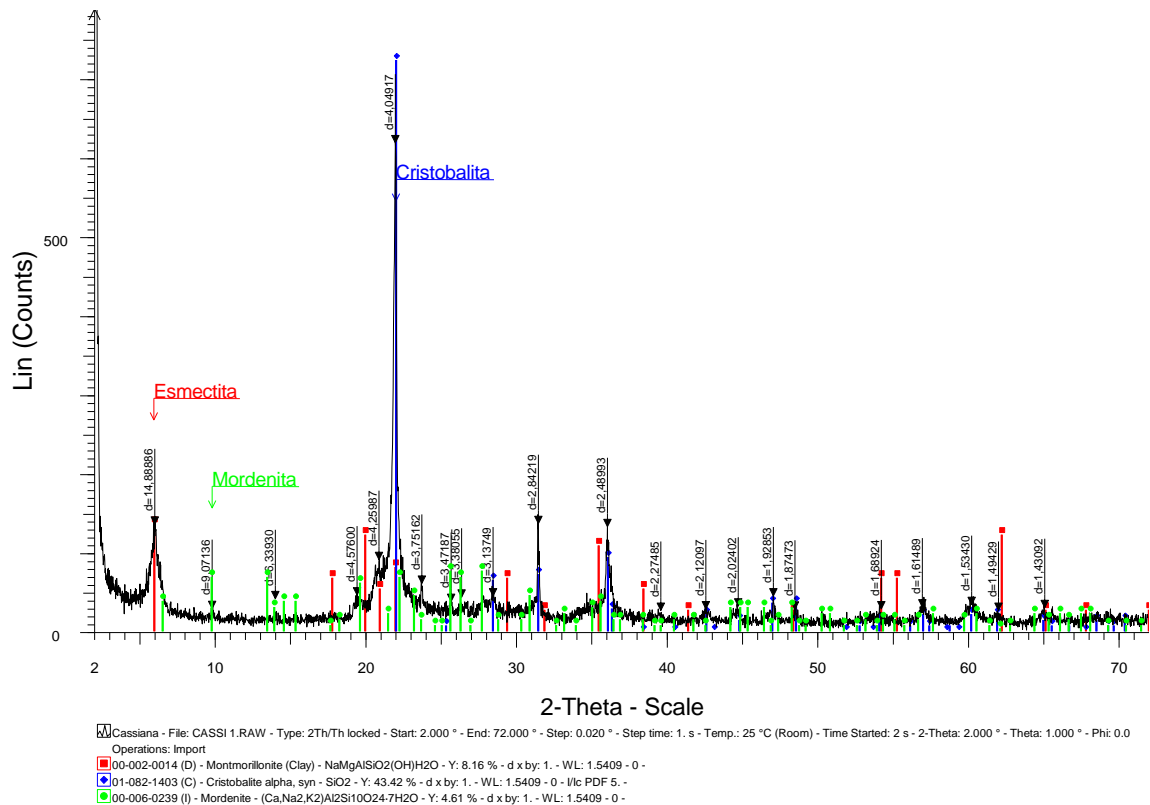
Nesse sentido, o estudo empreendido por Ramos et al. (2016), na Pedreira Incopel, identificou escolcita e laumontita como sendo as espécies de zeolita, além de dois tipos de carbonato (calcita e ankerita), hematita, quartzo e albita. Dalmora (2017), cujo trabalho foi realizado na mesma pedreira, constatou a presença de clinoptilolita e laumontita como representantes do grupo das zeolitas, além de quartzo, esmectita, labradorita, calcita e hematita. Frank (2008), por meio da DRX, confirmou laumontita preenchendo vesículas na Pedreira Incopel (Fig. 28) e escolcita como um dos tipos de preenchimento das cavidades das rochas extraídas na Pedreira Municipal de Morro Reuter (Fig. 29). Empregando a mesma técnica para as vulcânicas básicas a intermediárias de São Martinho da Serra, Michelin (2007) reconheceu esmectita, cristobalita, quartzo, ilita, trona e mordenita; os difratogramas correspondentes a essa região constam nas figuras 30 e 31.



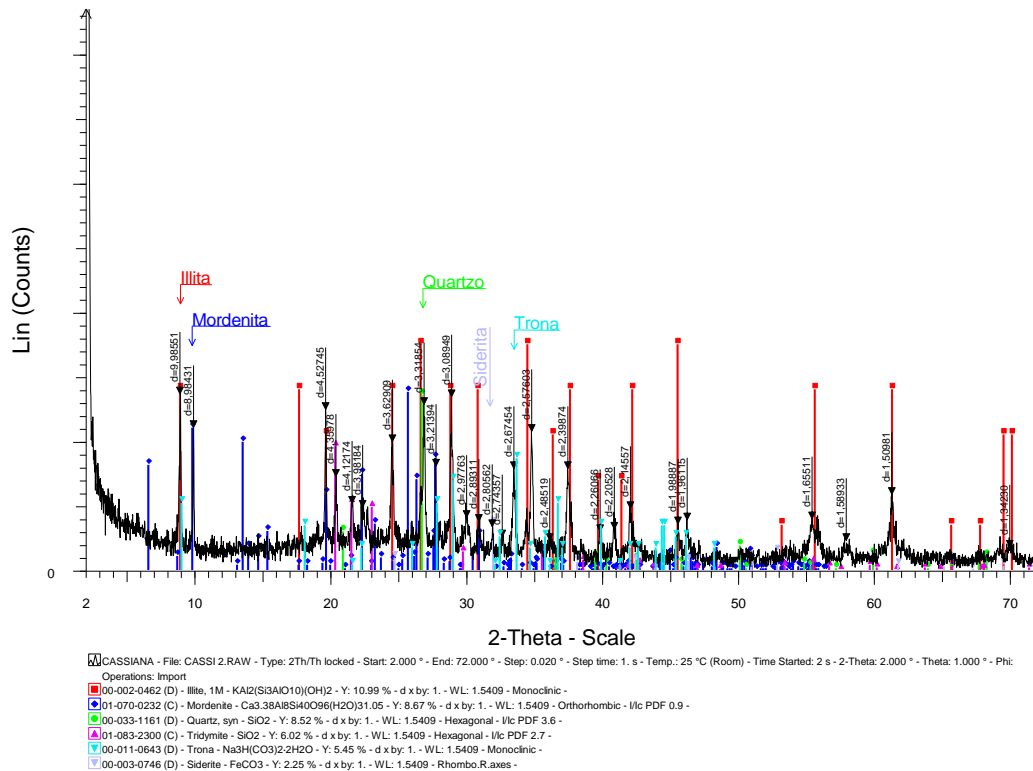
**Figura 28.** Difratograma de raios-X identificando laumontita preenchendo vesículas na Pedreira Incopel. Extraído de Frank (2008).



**Figura 29.** Difratoograma de raios-X identificando escolecita preenchendo vesículas na Pedreira Municipal de Morro Reuter. Extraído de Frank (2008).



**Figura 30.** Difratoograma de raios-X identificando esmeectita, cristobalita e mordenita preenchendo vesículas em São Martinho da Serra.



**Figura 31.** Difratoograma de raios-X identificando illita, quartzo, trona e mordenita preenchendo vesículas em São Martinho da Serra.

## 4.6 Análises químicas

Os dados desta seção englobam análises químicas obtidas tanto por FRX quanto por ICP. A exposição desses resultados é indispensável para avaliar o potencial remineralizador das rochas da Fm. Serra Geral focadas neste trabalho.

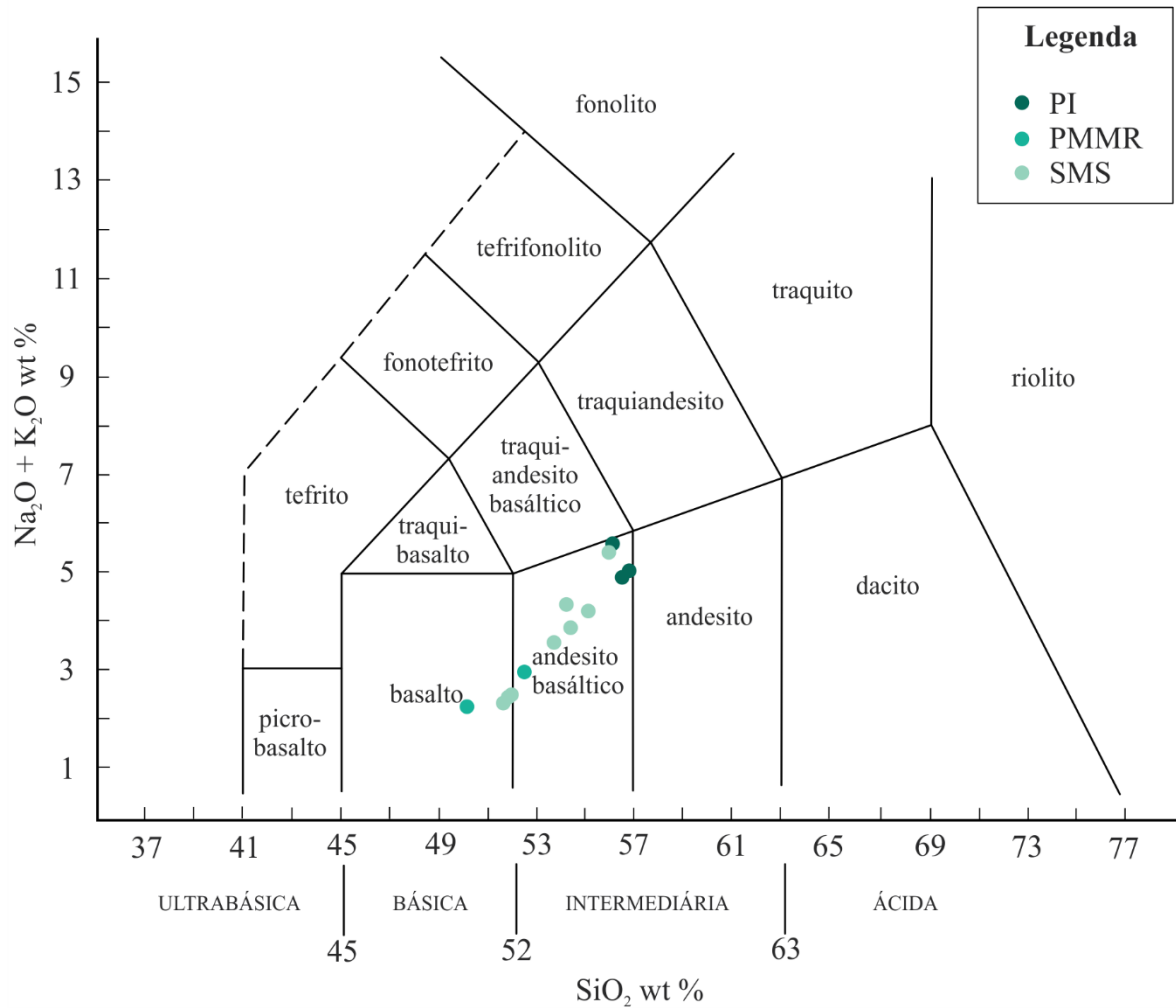
### 4.6.1 Análises químicas de rocha total

As análises químicas de rocha total, geralmente realizadas por meio de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), de espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e de fluorescência de raios-X (FRX), possibilitam a quantificação dos teores de CaO, MgO e  $K_2O$ , que é exigida pela Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016). A tabela 4 compara os dados obtidos por Michelin (2007) com os de Frank (2008), Dalmora (2017) e Burbano (2020), autores cujos trabalhos contemplam a Pedreira Incopel, a Pedreira Municipal de Morro Reuter ou a região de São Martinho da Serra.

	SMS											PMMR		PI		
	AB	AB	AB	B	B	AB	B	AB	B			B	AB	AB	AB	AB
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(7)*	(8)*	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	54,44	55,15	54,21	51,67	51,83	55,23	49,99	53,63	51,86	53,58	55,88	50,32	52,66	56,54	56,1	56,8
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13,16	13,08	13,56	14,14	14,05	12,69	13,25	12,6	13,87	14,2	13,12	14,35	14,27	14,62	14,1	14,1
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14,54	13,85	12,79	12,16	12,04	14,55	14,61	13,94	12,15	15,66	14,52	12,89	12,26	9,93	9,5	9,87
<b>CaO</b>	6,76	6,45	7,92	10,44	10,43	6,4	6,3	5,57	10,49	6,75	5,8	9,28	9,37	6,36	5,38	6,87
<b>MgO</b>	3,05	2,86	4,34	6,84	6,71	2,83	3,63	2,88	6,64	3,89	3	6,32	5,70	4,54	3,57	3,64
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,23	0,21	0,21	0,12	0,11	0,2	0,2	0,2	0,08	0,21	0,2	0,14	0,14	0,22	0,26	0,26
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,41	2,53	2,42	1,83	1,8	2,51	1,9	2,06	1,76	2,03	2,14	1,55	1,69	2,39	3,22	2,59
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,48	1,7	1,96	0,53	0,68	1,71	1,51	3,14	0,74	1,61	3,27	0,65	1,25	2,46	2,49	2,44
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1,66	1,71	1,36	0,92	0,91	1,64	1,74	1,78	0,85	1,86	1,85	1,28	1,22	1,22	1,17	1,33
<b>MnO</b>	0,19	0,2	0,18	0,19	0,2	0,22	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17	0,20	0,18	0,14	0,17	0,15
<b>P.F.</b>	2	2,2	1	1,1	1,20	1,7	6,4	3,2	1,3	-	-	2,82	1,08	1,43	2,7	0,53
<b>CIA</b>	55,27	55,05	52,44	52,49	52,11	54,44	57,71	53,92	51,64	-	-	55,56	53,69	56,60	55,97	54,23

**Tabela 4.** Análise quantitativa em porcentagem (%) das rochas da Fm. Serra Geral. Em vermelho, os óxidos requeridos pela Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016). Extraído de Michelin (2007), Frank (2008), Dalmora (2017) e Burbano (2020). Legenda: SMS: São Martinho da Serra; PMMR: Pedreira Municipal de Morro Reuter; PI: Pedreira Incopel; AB: andesito basáltico; B: basalto; P.F.: perda ao fogo; CIA: índice de alteração química (Nesbitt & Young, 1982); (1) a (9): análises de São Martinho da Serra (Michelin, 2007); (7)\* e (8)\*: recálculos das amostras que ultrapassaram 3% em peso; (10) e (11): análises da Pedreira Municipal de Morro Reuter (Frank, 2008); (12): análise da Pedreira Incopel (Frank, 2008); (13): análise da Pedreira Incopel (Dalmora, 2017); (14): análise da Pedreira Incopel (Burbano, 2020).

Com base na tabela 4, é possível classificar quimicamente essas rochas no Diagrama TAS (Le Bas et al., 1986), que considera o teor de SiO<sub>2</sub> e a soma dos óxidos Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O e visa nomear as litologias de modo simples, sem pormenorizar sua gênese. A partir da classificação química (Fig. 29), entende-se que as rochas da área de estudo têm caráter básico a intermediário, gradando entre basaltos e andesitos basálticos.



**Figura 32.** Diagrama TAS, proposto por Le Bas et al. (1986), das rochas vulcânicas da Fm. Serra Geral, elaborado a partir dos dados da tabela 4.

Ressalta-se mais uma vez a predominância de plagioclásios nessas rochas, já discutida e detalhada na petrografia. Assim, Nesbitt & Young (1982) propuseram o índice de alteração química (CIA) para quantificar o grau de alteração de rochas e minerais. O cálculo é feito utilizando as proporções moleculares de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O e é mostrado abaixo:

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \times 100$$



Dada a semelhança mineralógica entre basaltos e andesitos basálticos, o CIA foi calculado para ambos, e o resultado consta na última linha da tabela 4. Percebe-se que o valor mais baixo é de 51,64, enquanto o índice mais elevado (57,71) é de uma amostra que apresentou perda ao fogo (P.F.) superior a 3%. Entre as que têm P.F. < 3%, o valor de CIA mais alto foi de 56,60.

A análise elementar, por sua vez, comumente efetuada por meio de ICP-MS, possibilita a averiguação a respeito dos elementos maiores, menores e traço, incluindo os potencialmente tóxicos (As, Cd, Hg e Pb), cujos teores máximos são estabelecidos pela Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016). A tabela 5 reúne os dados quantitativos (em ppm) de Michelin (2007), realizados na região de São Martinho da Serra, e de Dalmora (2017), que contempla as rochas da Pedreira Incopel. A Pedreira Municipal de Morro Reuter não dispõe de dados quanto aos EPTs exigidos pelo MAPA (2016), de modo que não consta na tabela 5.

Amostra	SMS									PI
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(13)
<b>As</b>	0,5	0,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,3	0,1	1,2	0,1	< 1
<b>Ba</b>	413,6	390,4	334,4	217,7	168,4	407,6	382	457,7	201,4	138
<b>Cd</b>	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,05
<b>Co</b>	39,7	37,2	40,1	48,3	48,1	40,7	42,3	38,2	49,2	26,1
<b>Cu</b>	55	49,9	99,5	134,1	155,2	45,4	48,8	50,2	98,9	34,9
<b>Hg</b>	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	5,0	5,0	5,0	5,0	0,03
<b>Mo</b>	0,5	0,6	0,3	0,2	0,3	3,4	2,0	1,0	2,4	0,5
<b>Pb</b>	4,2	2,7	2	3,1	3,1	2,8	10,6	4,0	3,1	< 0,2
<b>Zn</b>	42	50	28	19	31	53	84,7	70,3	25,6	65

**Tabela 5.** Análise quantitativa de elementos traços (em ppm) das rochas de São Martinho da Serra e da Pedreira Incopel. Em vermelho, os elementos potencialmente tóxicos cuja quantificação é exigida pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016). Extraído de Michelin (2007) e Dalmora (2017). Legenda: SMS: São Martinho da Serra; PI: Pedreira Incopel; (1) a (9): análises de São Martinho da Serra (Michelin, 2007); (13): análise da Pedreira Incopel (Dalmora, 2017).

#### 4.6.2 Análises químicas das zeolitas

Uma vez que todo mineral, ao ser intemperizado, libera seus elementos químicos ao meio exterior, conhecer a composição química das zeolitas é importante a fim de avaliar sua possível contribuição nutricional ao substrato. Frank (2008) constatou a presença de analcima, chabazita, epistilbita, escolecita, estilbita, heulandita e laumontita revestindo vesículas nas rochas extraídas nas duas pedreiras estudadas nesta monografia. O autor utilizou a técnica analítica de ICP-MS para diagnosticar a composição química de chabazitas, escolecitas, estilbitas, heulanditas e laumontitas, as quais estão reunidas na tabela 6. Nota-se, na referida tabela, que a espécie mais rica tanto em CaO quanto em  $Al_2O_3$  é a escolecita, seguida pela laumontita, e que a chabazita detém os teores mais elevados de MgO e de  $K_2O$ . Entre as espécies mais ricas em  $SiO_2$ , estão a heulandita e a estilbita em ordem decrescente. Ademais, todas as zeolitas apresentam perda ao fogo > 13%.

	<b>Cbz</b>	<b>Sco</b>		<b>Stb</b>				<b>Hul</b>		<b>Lmt</b>	
	<b>PI</b>	<b>PI</b>	<b>PMMR</b>	<b>PI(1)</b>	<b>PI (2)</b>	<b>PMMR(1)</b>	<b>PMMR(2)</b>	<b>PI</b>	<b>PMMR</b>	<b>PI</b>	<b>PMMR</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	50,47	43,64	43,77	57,74	54,8	55,48	55,58	56,08	56,25	49,84	49,65
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17,61	26,58	26,99	16,05	16,64	16,42	16,54	16,66	17,51	21,74	21,34
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,17	0,04	0,04	-	0,01	0,03	< 0,01	0,32	< 0,01	0,02	< 0,01
<b>CaO</b>	7,62	14,11	14,78	8,09	8,73	8,11	8,03	7,56	7,58	11,24	11,52
<b>MgO</b>	0,18	< 0,01	< 0,01	0,30	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01	< 0,01	< 0,01	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,74	1,06	0,09	0,63	1,23	1,08	1,21	1,41	1,66	0,19	0,27
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,37	0,05	< 0,01	0,23	0,02	0,08	< 0,01	0,42	0,27	< 0,01	0,09
<b>TiO<sub>2</sub></b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,03	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
<b>MnO</b>	0,001	0,003	< 0,001	-	0,043	< 0,001	0,001	0,003	0,003	< 0,001	< 0,001
<b>P.F.</b>	21,22	13,89	13,77	18,44	18,9	18,53	18,54	16,05	16,09	15,72	15,87

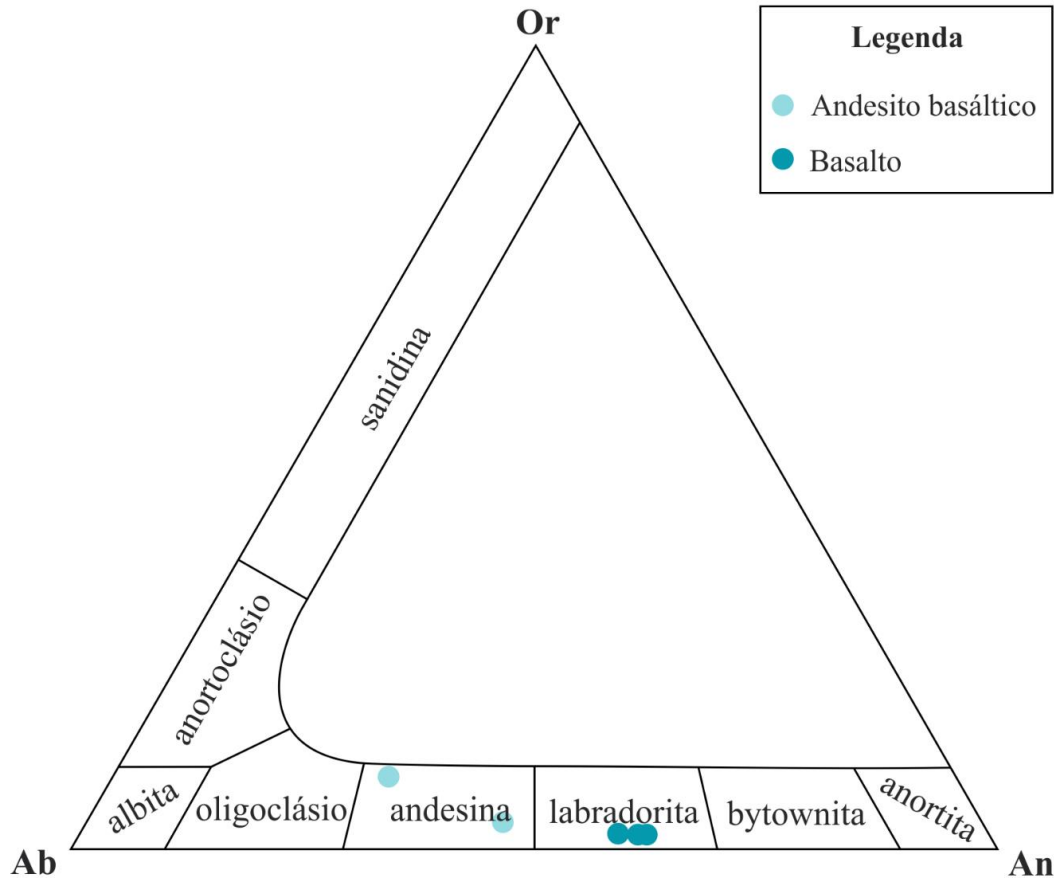
**Tabela 6.** Análises quantitativas em porcentagem (%) de zeolitas coletadas na Pedreira Incopel (PI) e Pedreira Municipal de Morro Reuter (PMMR). Extraído de Frank (2008). Legenda: **Cbz**: chabazita; **Sco**: escolecita; **Stb**: estilbita; **Hul**: heulandita; **Lmt**: laumontita (abreviações de acordo com Whitney & Evans, 2010); P.F.: perda ao fogo.

#### 4.7 Análises de microsonda eletrônica

A composição química pontual dos minerais pode ser empregada para evidenciar tendências de enriquecimento ou de empobrecimento em determinados compostos da borda do cristal para o centro, se houver. Mapas de distribuição elementar são igualmente possíveis de obter através desse método analítico, possibilitando interpretações para fins de remineralização do solo. A tabela 7 reúne os dados químicos obtidos por Michelin (2007) para plagioclásios nos basaltos de São Martinho da Serra, que posteriormente foram calculados em termos de albita (Ab), anortita (An) e ortoclásio (Or) com auxílio do *software* GabbroSoft. Os pontos que constam na tabela 7 foram plotados no diagrama de classificação de feldspatos (Deer et al., 1963), indicando uma composição química compatível com a área da andesina e da labradorita (Fig. 33).

PLAGIOCLÁSIO					
Amostra	Basalto		Andesito basáltico		
Ponto	66	67	137	145	147
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52,250	51,960	59,420	52,470	55,840
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,050	0,070	0,080	0,050	0,100
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	28,240	28,520	23,300	28,270	25,910
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,850	0,810	0,610	0,850	0,820
<b>CaO</b>	12,690	12,810	6,460	12,470	9,420
<b>MgO</b>	0,150	0,170	0,030	0,110	0,060
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	4,410	4,226	7,330	4,790	6,390
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,360	0,350	1,680	0,340	0,550
<b>MnO</b>	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000
<b>Total</b>	99,00	98,916	98,910	99,370	99,090
<b>Si</b>	2,405	2,394	2,701	2,408	2,548
<b>Al</b>	1,532	1,548	1,248	1,529	1,394
<b>Ti</b>	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003
<b>Fe<sup>+3</sup></b>	0,029	0,028	0,021	0,029	0,028
<b>Mn</b>	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
<b>Ca</b>	0,626	0,632	0,315	0,613	0,461
<b>Na</b>	0,394	0,377	0,656	0,426	0,565
<b>K</b>	0,021	0,021	0,097	0,020	0,032
<b>Ab</b>	37,82	36,63	61,05	40,23	53,44
<b>An</b>	60,14	61,36	29,73	57,88	43,53
<b>Or</b>	2,03	1,99	9,20	1,88	3,03

**Tabela 7.** Análises quantitativas em porcentagem (%) de plagioclásios em basalto e em andesito basáltico de São Martinho da Serra. Extraído de Michelin (2007).



**Figura 33.** Diagrama de classificação de feldspatos conforme proposto por Deer et al. (1963) em basaltos e em andesitos basálticos de São Martinho da Serra contendo os pontos de análise da tabela 7.

A tabela 8 demonstra os valores de CIA calculados para as cinco análises de plagioclásios da tabela 7.

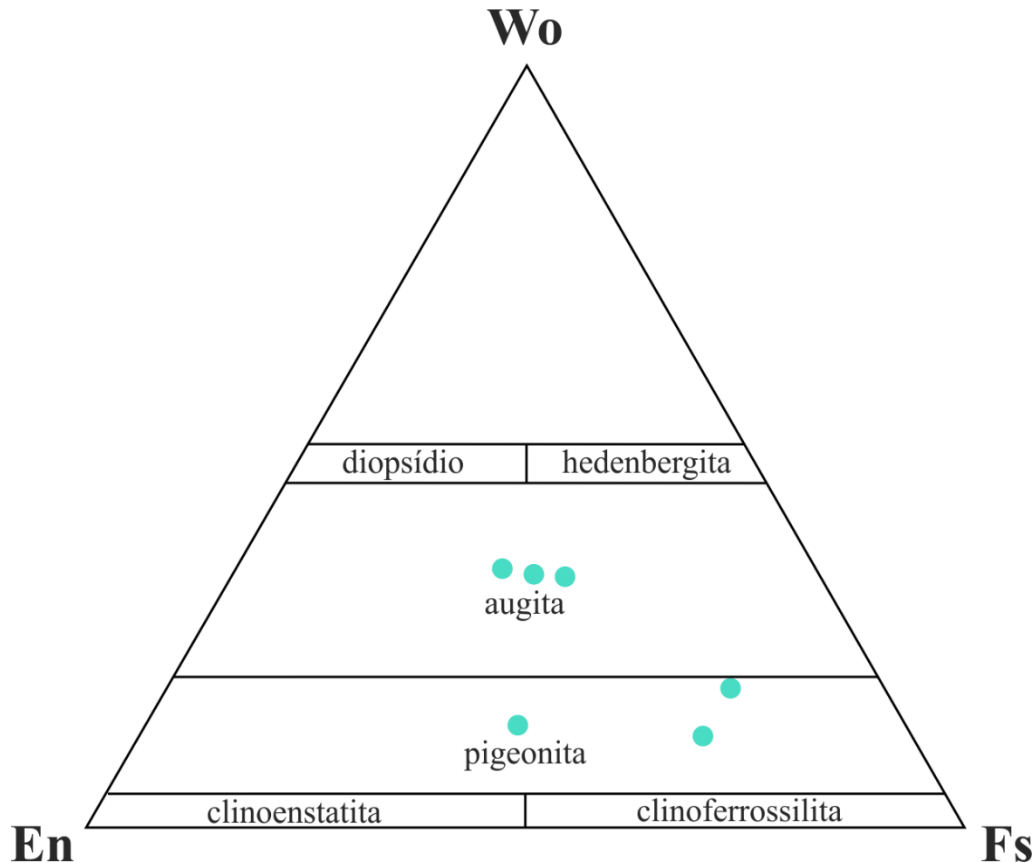
Ponto de análise	66	67	137	145	147
CIA	61,79	62,13	60,10	61,63	61,30

**Tabela 8.** Índice de alteração química (CIA), conforme proposto por Nesbitt & Young (1982), para plagioclásios de São Martinho da Serra.

A análise química pontual dos piroxênios que compõem os andesitos basálticos da mesma região foi retirada de Michelin (2007) e consta na tabela 9. Utilizou-se o *software* GabbroSoft para calcular as proporções de wollastonita (Wo), enstatita (En) e ferrossilita (Fs) a fim de aplicar os dados no diagrama de classificação de piroxênios proposto por Morimoto et al. (1988). Esse diagrama é mostrado na figura 34 e aponta que tanto pigeonita quanto augita constituem os clinopiroxênios dessas rochas.

<b>PIROXÊNIO</b>						
	<b>173</b>	<b>212</b>	<b>227</b>	<b>1</b>	<b>19</b>	<b>22</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49,460	48,810	49,216	46,701	49,285	49,800
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,670	0,810	0,902	0,497	0,520	0,590
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,360	1,051	1,306	0,497	1,391	0,950
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,009	0,006	0,016	0,000	0,000	0,032
<b>FeO</b>	20,490	20,830	17,961	36,797	32,890	25,915
<b>MnO</b>	0,450	0,440	0,412	0,704	0,580	0,544
<b>MgO</b>	8,580	10,160	11,900	7,866	5,501	15,402
<b>CaO</b>	14,040	16,200	16,510	5,548	7,652	6,020
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,150	0,270	0,218	0,093	0,125	0,080
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,088	0,014	0,000	0,000	0,220	0,000
<b>Total</b>	98,297	98,591	98,441	98,703	98,164	99,333
<b>Si</b>	1,947	1,936	1,928	1,944	2,019	1,942
<b>Al</b>	0,053	0,049	0,060	0,024	-0,019	0,044
<b>Al</b>	0,103	0,000	0,000	0,000	0,086	0,000
<b>Fe<sup>+3</sup></b>	0,003	0,077	0,068	0,096	0,000	0,062
<b>Cr</b>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
<b>Ti</b>	0,020	0,024	0,027	0,016	0,016	0,017
<b>Fe<sup>+2</sup></b>	0,672	0,609	0,517	1,175	1,143	0,778
<b>Mn</b>	0,015	0,015	0,014	0,025	0,020	0,018
<b>Mg</b>	0,504	0,601	0,695	0,488	0,336	0,896
<b>Ca</b>	0,592	0,688	0,693	0,247	0,336	0,252
<b>Na</b>	0,088	0,021	0,017	0,008	0,010	0,006
<b>K</b>	0,004	0,001	0,000	0,000	0,011	0,000
<b>Wo</b>	33,17	34,59	34,88	12,18	18,30	12,54
<b>En</b>	28,21	30,18	34,98	24,04	18,31	44,65
<b>Fs</b>	38,62	35,23	30,14	63,78	63,39	42,81

**Tabela 9.** Análises quantitativas em porcentagem (%) de piroxênios em andesitos basálticos de São Martinho da Serra. Extraído de Michelin (2007).



**Figura 34.** Diagrama de classificação de piroxênios conforme proposto por Morimoto et al. (1988). Os pontos de análise da tabela 8 plotam na área correspondente a pigeonita e augita.

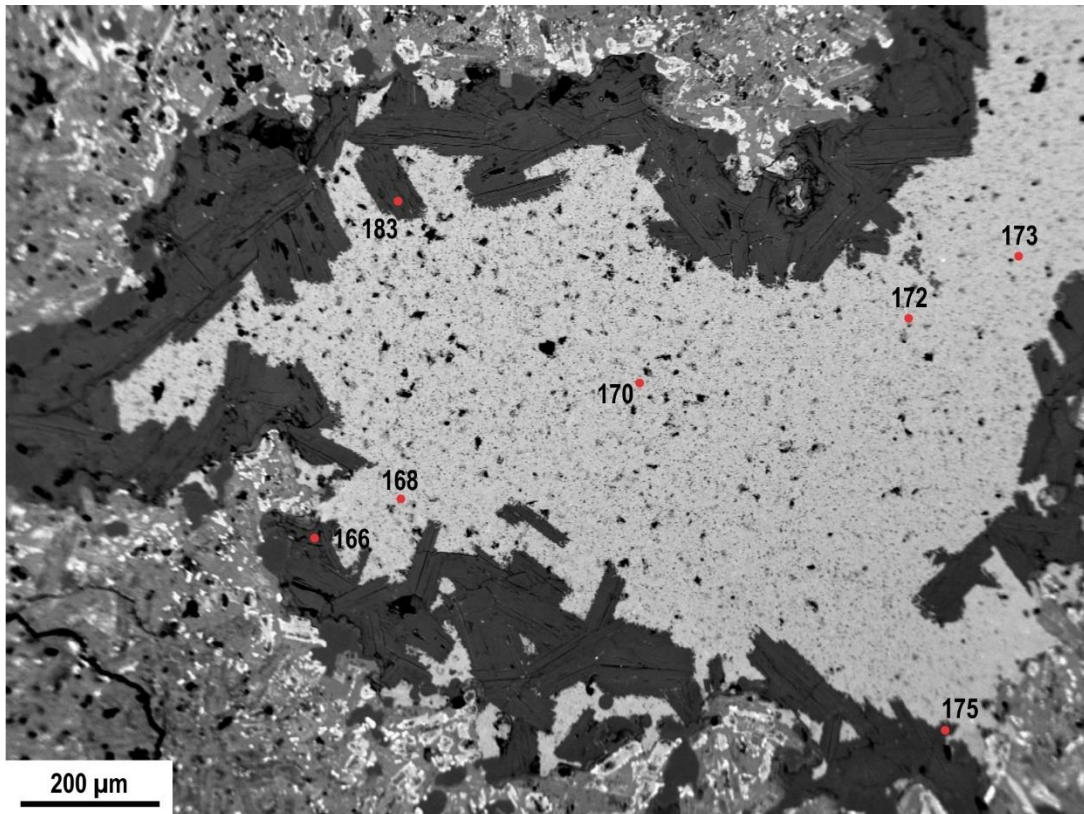
Calculando o índice de alteração química para os dados da tabela 9, tem-se 18,03 como o valor mais elevado e 5,99 como o mais baixo, de acordo com a tabela 10.

Ponto de análise	173	212	227	1	19	22
CIA	18,03	5,99	7,24	8,10	14,82	13,48

**Tabela 10.** Índice de alteração química (CIA), conforme proposto por Nesbitt & Young (1982), para piroxênios de São Martinho da Serra.

A figura 35 mostra uma imagem BSE de uma cavidade em basalto de São Martinho da Serra, que contém a localização dos pontos analisados por EPMA no trabalho de Michelin (2007); os dados químicos correspondentes a cada ponto são apresentados nas tabelas 11 e 12. Ao estudar o preenchimento dessas vesículas, Michelin (2007) constatou a presença de celadonita (Tab. 11) ocupando a maior parte da cavidade, que é bordejada por cristais prismáticos de clinoptilolita (Tab. 12).





**Figura 35.** Cavidade em basalto de São Martinho da Serra. Os pontos indicam os locais de análise. 168, 170, 172 e 173: celadonita. 166, 175 e 183: clinoptilolita. Modificado de Michelin (2007).

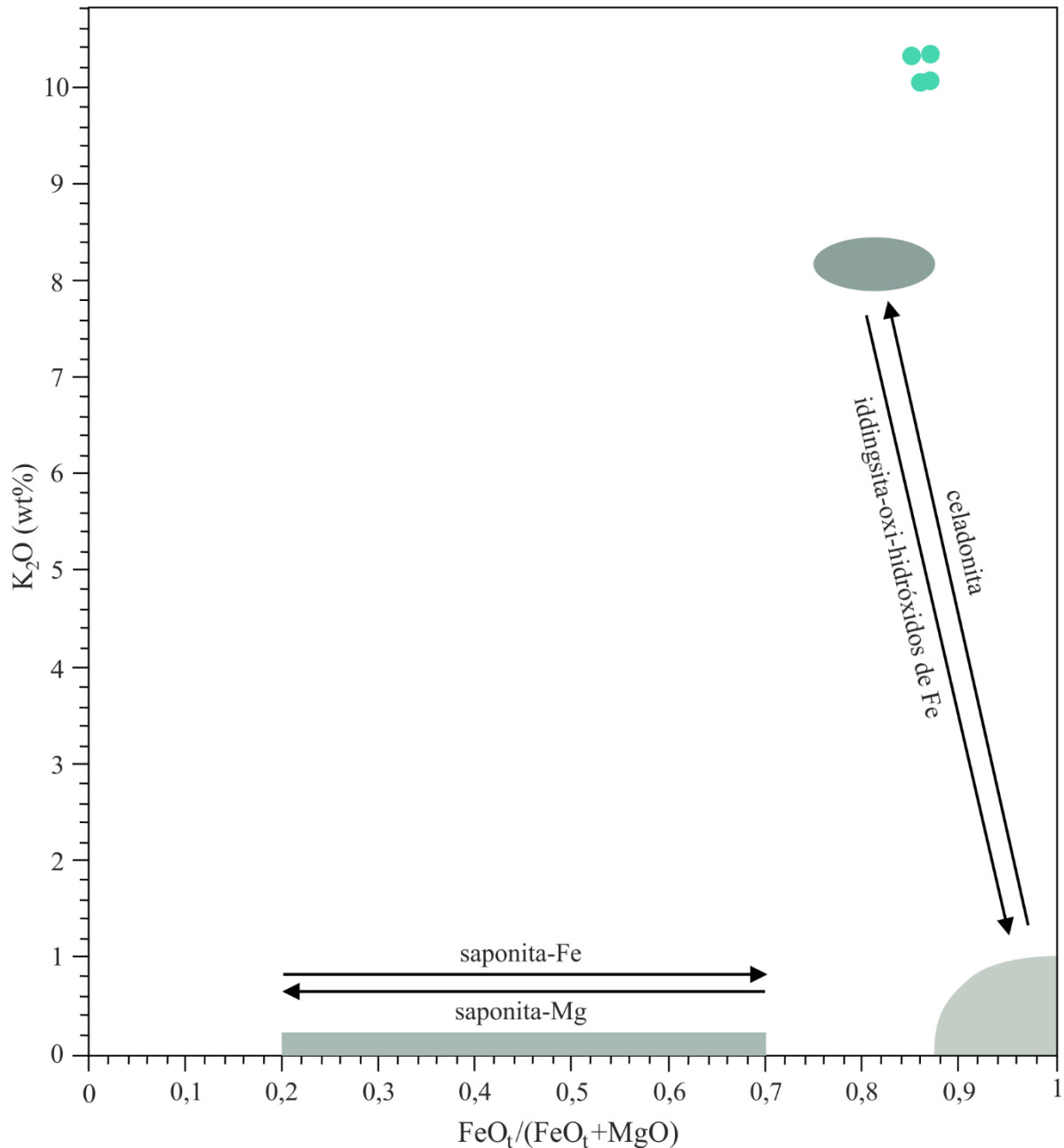
	CELADONITA			
	168	170	172	173
<b>SiO<sub>2</sub></b>	53,53	53,62	53,69	53,83
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,60	3,63	4,29	3,96
<b>FeO</b>	22,17	22,58	22,14	21,86
<b>CaO</b>	0,06	0,02	0,03	0,02
<b>MgO</b>	3,66	3,53	3,38	3,62
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,03	0,00	0,01	0,01
<b>K<sub>2</sub>O</b>	10,03	10,18	10,04	10,17
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,02	0,03	0,01	0,01
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	0,02	0,003	0,004
<b>NiO</b>	0,02	-	-	-
<b>MnO</b>	0,03	0,03	0,04	0,03
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,06	0,02	0,06	0,1

**Tabela 11.** Análises quantitativas em porcentagem (%) em celadonita que preenche cavidade em basalto de São Martinho da Serra. Extraído de Michelin (2007).

<b>CLINOPTILOLITA</b>			
	<b>166</b>	<b>175</b>	<b>183</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65,88	63,96	62,87
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12,16	13,00	12,37
<b>FeO</b>	0,22	0,75	0,365
<b>CaO</b>	4,71	4,43	5,13
<b>MgO</b>	0,59	1,43	0,61
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,07	0,05	0,06
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,37	1,10	1,24
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,01	0,003	-
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,006	0,002	-
<b>NiO</b>	-	-	0,01
<b>MnO</b>	0,01	0,02	0,006
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,02	0,04	-
<b>Si</b>	30,79	29,90	29,39
<b>Al</b>	6,43	6,88	6,55
<b>Fe</b>	0,17	0,58	0,28
<b>Ca</b>	3,36	3,16	3,66
<b>Mg</b>	0,35	0,86	0,37
<b>Na</b>	0,05	0,04	0,04
<b>K</b>	1,13	0,91	1,03
<b>Si:Al</b>	4,78	4,34	4,49

**Tabela 12.** Análises quantitativas em porcentagem (%) de clinoptilolita que reveste cavidade em basalto de São Martinho da Serra. Extraído de Michelin (2007).

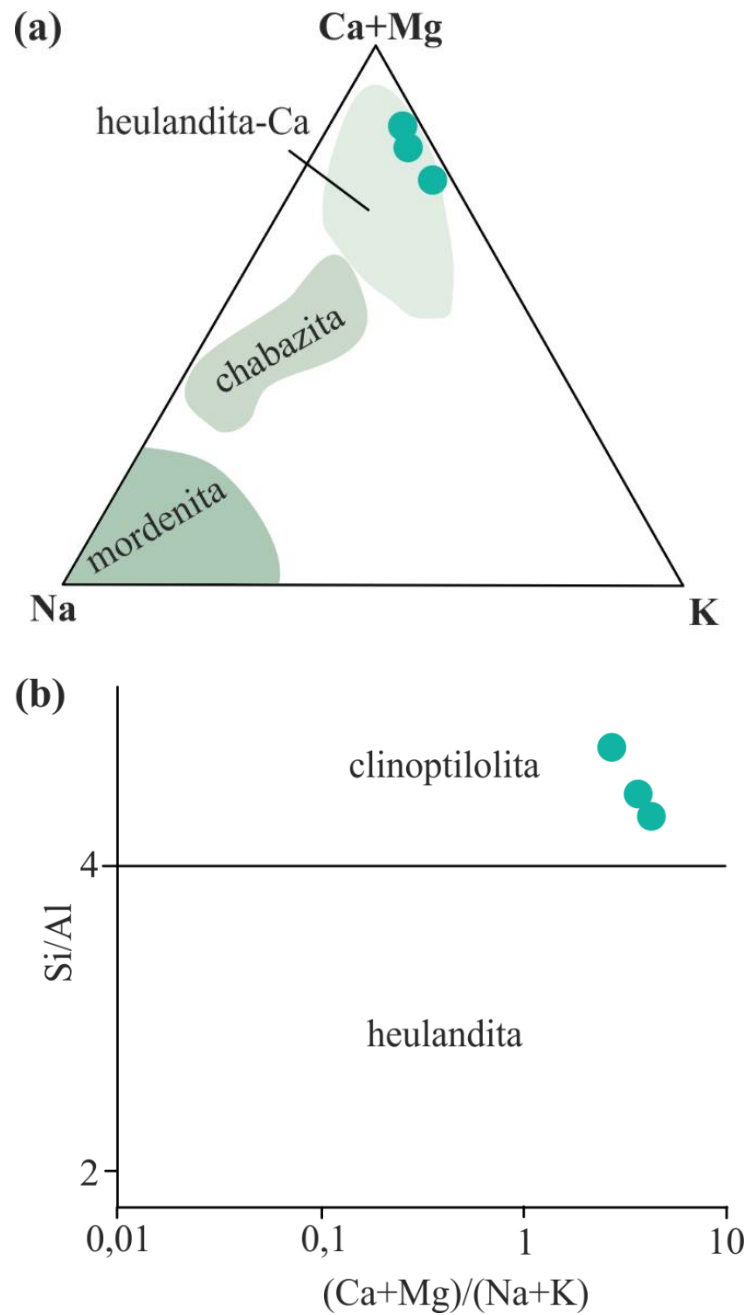
Os dados químicos de celadonita, contidos na tabela 11, foram recalculados em termos de seus elementos – utilizando o *software* CALCMIN (Brandelik, 2009) – e plotados no diagrama de argilominerais e misturas de argilas proposto por Marescotti et al. (2000), que considera  $FeO_t/(FeO_t+MgO)$  vs  $K_2O$  e é apresentado na figura 36. Observa-se que os quatro pontos analisados se distribuem na área mais próxima à da celadonita.



**Figura 36.** Diagrama  $\text{FeO}_t/(\text{FeO}_t+\text{MgO})$  vs  $\text{K}_2\text{O}$  proposto por Marescotti et al. (2000) para argilominerais e misturas de argilas, com os pontos da tabela 11 plotando próximo à área da celadonita. As setas indicam a tendência de variação composicional de misturas ou soluções sólidas entre as diversas fases.

A figura 37 representa a aplicação dos dados da tabela 12 em dois diagramas composicionais. O primeiro (Fig. 37a) considera os cátions  $(\text{Ca}+\text{Mg}) - \text{Na} - \text{K}$  (de acordo com Pe-Piper & Miller, 2002), itens recalculados com o *software* CALCMIN (Brandelik, 2009); percebe-se que os pontos plotam no campo correspondente à heulandita rica em cálcio. O segundo diagrama (Fig. 37b) utiliza  $\text{Si}/\text{Al}$  vs  $(\text{Ca}+\text{Mg})/(\text{Na}+\text{K})$ , a fim de distinguir se as espécies são clinoptilolita ou heulandita – sendo estruturalmente idênticas, a distinção entre

elas é feita pela proporção Si:Al. Confirma-se, por esse diagrama, que as espécies analisadas são clinoptilolita.



**Figura 37.** Diagramas composicionais das zeolitas que bordejam cavidades em basaltos de São Martinho da Serra. (a) Diagrama (Ca+Mg) – Na – K, conforme proposto por Pe-Piper & Miller (2002). (b) Diagrama Si/Al vs (Ca+Mg)/(Na+K), demonstrando que as espécies da tabela 12 são clinoptilolita.

## 5. DISCUSSÃO

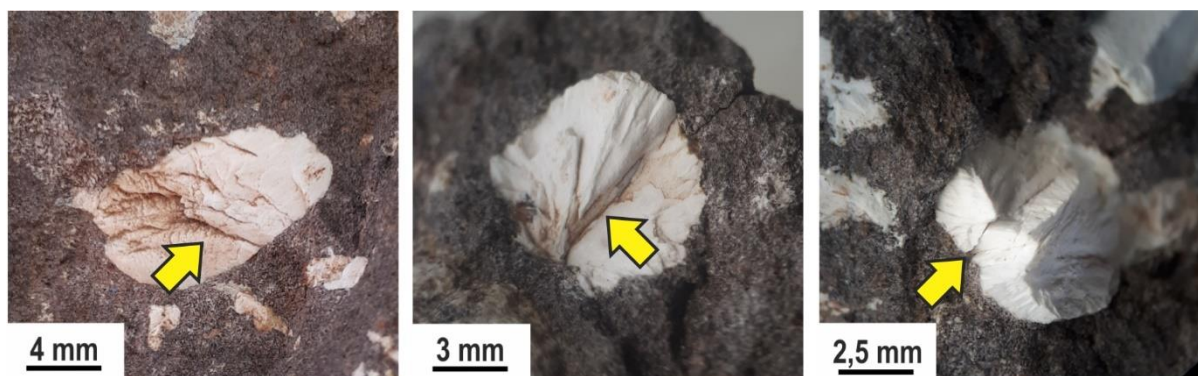
Esta seção interpreta os dados obtidos e compilados à luz da Instrução Normativa nº 5 de 10 de março de 2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2016), que determina os pré-requisitos que as litologias devem atender para serem consideradas remineralizadores de solo. Prezando a organização do raciocínio, a discussão dos resultados se subdivide nos seguintes grupos de considerações: campo e descrição macroscópica, petrografia, mineralogia, química e grau de alteração.

Para que uma rocha se enquadre como remineralizador de solo e seja comercializada como tal, esta deve atender uma série de requisitos incluídos na instrução normativa supracitada, que se refere principalmente às características petrográficas e químicas. Embora a norma não leve em conta fatores como grau de alteração, grau de fraturamento e presença de vesículas, tais feições podem ser tidas como facilitadores na liberação de nutrientes do ponto de vista geológico e, portanto, faz-se imprescindível uma discussão acurada acerca disso.

Em campo e em análises macroscópicas dos andesitos basálticos da Pedreira Incopel (PI), percebe-se, na base vesicular do Derrame A, que a alteração é evidenciada pelo preenchimento das vesículas: dois argilominerais verdes de texturas distintas, provavelmente esmectita e celadonita. No setor sem vesículas, notam-se apenas alterações pontuais de plagioclásios e de piroxênios para argilominerais; no topo do mesmo derrame, na zona vesicular inferior, é muito comum a existência de feições de fraqueza nos agregados de zeolitas (Fig. 38), que talvez sejam clivagens ou fraturas. Sabe-se que, durante os processos intempéricos, quanto mais cominuída e/ou fraturada for a rocha, maior será a superfície de contato rocha – solo – fluido, e essa interação oportuniza tanto a ruptura do sistema cristalino dos minerais quanto a troca catiônica dos seus elementos para o meio externo. Conseqüentemente, a presença de fraturas torna propícia a desagregação dos minerais e facilita as trocas químicas. Portanto, entende-se que as feições de fraqueza dos agregados de zeolitas é um ponto positivo para a liberação de nutrientes ao solo e às plantas.

As amostras de mão provenientes da Pedreira Municipal de Morro Reuter (PMMR) contêm cavidades de até 10 cm aproximadamente, podendo ser vazias ou preenchidas por zeolita, sílica ou argilominerais. As rochas exibem, algumas vezes, superfícies de alteração (agregados de celadonita, zeolita e calcita) no entorno das cavidades maiores que 5 cm, sendo uma evidência do intemperismo químico. Não se percebe fraturamento nas vesículas, o que pode tornar mais lento processo de abertura do sistema cristalino e dificultar as trocas

químicas com o meio. Convém salientar que as amostras de mão foram coletadas em projetos anteriores e que não se fez trabalho de campo nessa pedreira; portanto, a ausência de fraturamento nas vesículas não pode ser tomada como característica das rochas da PMMR.



**Figura 38.** Feições de fraqueza em agregados de zeolita na zona vesicular superior, no topo do Derrame A, na Pedreira Incopel. As setas apontam sulcos e fissuras.

A Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016) estipula que o teor de  $\text{SiO}_2$  livre deve ser inferior a 25% em volume/volume para rochas utilizadas como remineralizadores de solo – sendo tolerado até 20% em volume/volume para mais conforme o Art. 6° da mesma norma (Anexo B) –, e esse teor foi conferido por meio da petrografia por microscopia óptica. Segundo observações ao microscópio, as litologias da Pedreira Incopel (PI) e de São Martinho da Serra (SMS) não contêm mais do que 15% de vesículas, e entre os tipos de preenchimento mais recorrentes, destacam-se quartzo e zeolitas na PI e celadonita e zeolitas em SMS. Em ambos os locais, constatou-se que o quartzo ocupa uma parcela das cavidades e reveste finamente a borda de outras, não ultrapassando 10% do volume total das rochas. Logo, os basaltos e andesitos basálticos da Formação Serra Geral aflorantes nessas regiões atendem à exigência quanto ao teor de  $\text{SiO}_2$  livre. Não se dispunha de lâminas da Pedreira Municipal de Morro Reuter, o que impossibilitou a avaliação das rochas quanto a esse critério.

Conforme o Decreto n° 4.954 de 14 de janeiro de 2004 (Brasil, 2004), previamente examinado neste trabalho, os remineralizadores de solo são materiais de origem mineral que devem disponibilizar nutrientes às plantas. A seguir, é discutida a relação entre a mineralogia de cada área de estudo e a possível contribuição nutricional desses minerais.

Em São Martinho da Serra, foram identificadas labradorita e andesina como os tipos de plagioclásio e augita e pigeonita como as variedades de clinopiroxênio, além de celadonita, clinoptilolita e quartzo preenchendo as vesículas. A composição química dos plagioclásios (Tab. 7) indica que quanto mais cálcio e alumínio, menor é o teor de sódio; além disso,

nutrientes como ferro, magnésio, potássio e titânio estão presentes em porcentagens geralmente < 1%, mas podem ser liberados ao solo através da interação entre fluidos, plantas, micro-organismos e minerais. Os mapas de distribuição elementar enfatizam o enriquecimento de magnésio nos clinopiroxênios e o conteúdo de cálcio cerca de 100 ppm superior ao dos plagioclásios; as análises pontuais (Tab. 9), por sua vez, realçam o teor de ferro (17,9% a 36,7%), magnésio (5,5% a 15,4%) e cálcio (5,5% a 16,5%) e mostram que os clinopiroxênios contribuem com micronutrientes (< 1%) como titânio, cromo e manganês. A celadonita (Tab. 11) aparenta ser fonte de ferro, potássio e magnésio às plantas, sendo titânio, vanádio e manganês os micronutrientes possíveis. A clinoptilolita (Tab. 12) é fonte de cálcio e do micronutriente silício.

Na Pedreira Municipal de Morro Reuter, constatou-se a presença de esolecita, estilbita, heulandita e laumontita como as representantes do grupo das zeolitas (Tab. 6), além de plagioclásios e piroxênios, cuja contribuição nutricional varia muito pouco daquela verificada para São Martinho da Serra. Nas zeolitas analisadas, o óxido mais significativo para a nutrição das plantas é CaO, sendo a esolecita (14,78%) e a laumontita (11,52%) as espécies mais enriquecidas. O micronutriente sódio é encontrado, em maior quantidade (1,66%), na heulandita. As quatro zeolitas, de modo geral, contribuem em quantidades < 1% com nutrientes como titânio, potássio, magnésio e sódio, que têm sua importância à flora e não devem ser desprezados. Em descrição macroscópica, foram identificadas celadonita – que, apesar de não dispor de análises químicas, possivelmente contribui com ferro, magnésio e potássio – e calcita, que é fonte de cálcio.

A mineralogia das rochas da Pedreira Incopel é composta de labradorita e albita como espécies de plagioclásio, piroxênio, esmectita, hematita, calcita e ankerita e, como representantes das zeolitas, chabazita, esolecita, estilbita, heulandita e laumontita. Possivelmente, a composição dos plagioclásios e piroxênios pouco difere daquela encontrada para SMS, à exceção da albita, que é rica em Na<sub>2</sub>O. Ambos os carbonatos podem contribuir com cálcio e outros micronutrientes em quantidades pouco expressivas, e a hematita, quando oxidar, possivelmente proverá ferro. Quanto às zeolitas, todas contêm silício (43,64% a 57,74%) e o macronutriente cálcio (7,5% a 14,11%) em proporções mais relevantes. A chabazita é a que abrange as maiores porcentagens de MgO e FeO (< 0,2%), e é a espécie com menor teor de CaO (7,62%) depois da heulandita (7,56%). Este óxido perfaz cerca de 14% da composição química da esolecita e aproximadamente 11% da laumontita e é um pouco menos relevante na estilbita.



Dois critérios impostos pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016) aludem ao teor dos macronutrientes essenciais às plantas, os quais são expressos na forma de óxidos (CaO, MgO e K<sub>2</sub>O). A norma estabelece a necessidade de um remineralizador de solo conter K<sub>2</sub>O ≥ 1% em peso/peso e (CaO + MgO + K<sub>2</sub>O) ≥ 9% em peso/peso, permitindo as seguintes tolerâncias em caso de deficiência (Anexo B): para K<sub>2</sub>O (que é um nutriente cuja porcentagem deve ser garantida), até 25% para menos, sem ultrapassar 1 (uma) unidade; para a soma dos óxidos de cálcio, magnésio e potássio, até 10% para menos, sem ultrapassar 1,5 (uma e meia) unidade.

As análises químicas de rocha total (Tab. 4) evidenciaram que três entre nove amostras de São Martinho da Serra têm valores de K<sub>2</sub>O entre 0,53% a 0,74%, abaixo do tolerável para deficiência, enquanto as demais se encaixam no requisito. Portanto, uma parcela das rochas de SMS é inadequada para a remineralização de solos. Nos nove casos, a soma dos óxidos de cálcio, magnésio e potássio é estabelecida porque a insuficiência de K<sub>2</sub>O é balanceada por uma porcentagem maior de CaO.

Na Pedreira Municipal de Morro Reuter, uma das duas análises apresenta 0,65% de K<sub>2</sub>O, ultrapassando a deficiência tolerada pela norma, e a soma (CaO + MgO + K<sub>2</sub>O) ≥ 9% é satisfeita em ambos os casos em razão de o teor de CaO, por si só, ser superior a 9%. Assim, algumas rochas aflorantes na PMMR são qualificadas para a remineralização no tocante aos macronutrientes essenciais.

Na Pedreira Incopel, as três amostras analisadas atendem a ambos os critérios: o teor de K<sub>2</sub>O é em torno de 2% em todas as amostras, e a soma dos óxidos é estabelecida nos três casos. Logo, as rochas da PI estão aprovadas nesses dois pré-requisitos da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016).

Os teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) para as rochas vulcânicas da Formação Serra Geral foram compilados da literatura para fins de comparação com o quarto critério estipulado pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016). A tolerância para o excesso de EPTs é de até 25% acima do teor estabelecido pela norma e consta no Art. 6° (Anexo B); portanto, aceita-se até 18,75 ppm de As, 12,5 ppm de Cd, 0,125 ppm de Hg e 250 ppm de Pb. As áreas de estudo que contam com esse tipo de análise são a PI e a região de SMS (Tab. 5), não havendo dados disponíveis para a PMMR.

Nota-se, a partir da referida tabela, que a amostra proveniente da PI satisfaz completamente a exigência da norma sobre os EPTs. Em contrapartida, as rochas analisadas em SMS apresentam teores de As, Cd e Pb dentro do limite estipulado, mas algumas atingem 5 ppm de Hg, ultrapassando a tolerância aceita. É certo que a norma é cautelosa ao estabelecer

esses teores, visando evitar qualquer tipo de toxicidade às plantas, às pessoas e aos animais e prezando pela vida. Nesse sentido, comercializar um remineralizador com teor de Hg – ou de qualquer ETP – superior ao permitido inevitavelmente acarretaria prejuízos à saúde. Destaca-se, ainda, que nem todas as rochas de São Martinho da Serra têm excesso de Hg, de acordo com os dados da tabela 5. Assim sendo, apenas parte da litologia da região é inapta para a remineralização; o restante se enquadra no critério sobre os elementos potencialmente tóxicos da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016). Além disso, as rochas da Pedreira Incopel não representam risco à saúde justamente por se encaixarem nesse requisito.

A fim de facilitar a validade dos argumentos apresentados neste capítulo, cada área de estudo foi separada em uma tabela (Tabs. 13, 14 e 15) e comparada com os quatro critérios impostos pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016), considerando as tolerâncias aceitas conforme o Art. 6° (Anexo B).

<b>Critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016)</b>							
CaO + MgO + K <sub>2</sub> O ≥ 9% em peso/peso	K <sub>2</sub> O ≥ 1% em peso/peso	SiO <sub>2</sub> livre < 25% em peso/peso	Elementos potencialmente tóxicos (ppm)				
			As < 15	Cd < 10	Hg < 0,1	Pb < 200	
<b>Tolerâncias para deficiência ou excesso</b>							
Até 25% para menos	Até 10% para menos	Até 20% para mais	Até 25% para mais em relação aos valores acima				
<b>Amostras PI</b>	<b>CaO + MgO + K<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>K<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>SiO<sub>2</sub> livre (%)</b>	<b>As</b>	<b>Cd ppm</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>
<b>AB (12)</b>	13,36	2,46		-	-	-	-
<b>AB (13)</b>	11,44	2,49	< 10 para a lâmina analisada	< 1	0,05	0,03	< 0,2
<b>AB (14)</b>	12,95	2,44		-	-	-	-

**Tabela 13.** Comparação das litologias da Pedreira Incopel (PI) com os quatro critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016). Percebe-se que todas as exigências são cumpridas. Legenda: AB: andesito basáltico; As: arsênio; Cd: cádmio; Hg: mercúrio; Pb: chumbo.

Critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016)							
CaO + MgO + K <sub>2</sub> O ≥ 9% em peso/peso		K <sub>2</sub> O ≥ 1% em peso/peso		SiO <sub>2</sub> livre < 25% em peso/peso		Elementos potencialmente tóxicos (ppm)	
						As < 15	Cd < 10
						Hg < 0,1	Pb < 200
Tolerâncias para deficiência ou excesso							
Até 25% para menos		Até 10% para menos		Até 20% para mais		Até 25% para mais em relação aos valores acima	
Amostras	CaO + MgO + K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> livre	As	Cd	Hg	Pb
PMMR	(%)	(%)	(%)			ppm	
<b>B (10)</b>	13,55	0,65					
<b>AB (11)</b>	16,32	1,25	Dado indisponível			Dados indisponíveis	

**Tabela 14.** Comparação das litologias da Pedreira Municipal de Morro Reuter (PMMR) com os quatro critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016). O resultado em vermelho indica teor abaixo do tolerável. Legenda: AB: andesito basáltico; B: basalto; As: arsênio; Cd: cádmio; Hg: mercúrio; Pb: chumbo.

Critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016)							
CaO + MgO + K <sub>2</sub> O ≥ 9% em peso/peso		K <sub>2</sub> O ≥ 1% em peso/peso	SiO <sub>2</sub> livre < 25% em peso/peso	Elementos potencialmente tóxicos (ppm)			
				As < 15	Cd < 10	Hg < 0,1	Pb < 200
Tolerâncias para deficiência ou excesso							
Até 25% para menos		Até 10% para menos	Até 20% para mais	Até 25% para mais em relação aos valores acima			
Amostras SMS	CaO + MgO + K <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	SiO <sub>2</sub> livre (%)	As	Cd ppm	Hg	Pb
AB (1)	11,29	1,48		0,5	0,1	0,01	4,2
AB (2)	11,01	1,7		0,6	< 0,1	< 0,01	2,7
AB (3)	14,22	1,96		< 0,5	< 0,1	< 0,01	2
B (4)	17,81	0,53		< 0,5	< 0,1	< 0,01	3,1
B (5)	17,82	0,68	< 10 para as lâminas analisadas	< 0,5	< 0,1	< 0,01	3,1
AB (6)	10,94	1,71		0,3	0,0	5,0	2,8
B (7)	12,25	0,74		0,1	0,1	5,0	10,6
AB (8)	12,07	1,61		1,2	0,1	5,0	4,0
B (9)	17,87	3,27		0,1	0,0	5,0	3,1

**Tabela 15.** Comparação das litologias de São Martinho da Serra (SMS) com os quatro critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016). Os resultados em vermelho demonstram teores insuficientes para K<sub>2</sub>O e maiores do que os toleráveis para Hg. Legenda: AB: andesito basáltico; B: basalto; As: arsênio; Cd: cádmio; Hg: mercúrio; Pb: chumbo.

Enfatiza-se a predominância de plagioclásios nos basaltos e andesitos basálticos da Formação Serra Geral, sendo necessárias algumas considerações no tocante à alteração desses minerais e sua possível contribuição nutricional ao solo. Wedepohl (1978) contabilizou que cerca de 41% da crosta terrestre (em volume) é composta por plagioclásios; nesse sentido, admite-se que o intemperismo químico atua nos feldspatos de forma a remover Ca, Na e K e a criar, no produto de alteração, uma maior proporção de alumínio em relação aos álcalis.

A sequência de formação de argilominerais nos feldspatos segue esta ordem (Pomerol et al., 2013): (a) transformação desses minerais primeiramente em argilominerais com estrutura 2:1 (como o grupo da esmectita e da ilita); (b) reação com a solução do meio externo para formar argilas com estrutura 1:1 (como o grupo da caulinita); (c) formação de hidróxidos de alumínio (como a gibbsita).

A alteração dos plagioclásios às vezes é sutil ou imperceptível na microscopia, e por isso esses minerais se enquadram no item (a) da sequência acima, sendo esperado que passem por todas as etapas no decorrer do tempo. Vale ressaltar que cada estágio desse processo liberará diferentes nutrientes ao solo (Ca, Na e Mg principalmente) ao longo do tempo em escala agrônômica (1 a 10 anos). A velocidade dessas reações e outros fatores associados à fertilidade do solo dependerão do pH do substrato, item não explorado nesta monografia.

Tanto ilita quanto esmectita foram identificadas constituindo as litologias da Formação Serra Geral nas áreas de estudo, mas não foi detectada a presença de minerais do grupo da caulinita. Então, partindo do pressuposto de que ilita e esmectita caracterizam o início da alteração dos feldspatos (Pomerol et al., 2013), entende-se que as rochas estão em um estágio de alteração que ainda não lixiviou completamente os seus nutrientes.

Isso é validado pelos índices de alteração química (CIA) (Nesbitt & Young, 1982) calculados para essas litologias e seus constituintes principais (plagioclásios e piroxênios). Os autores Nesbitt & Young (1982) determinam que 30-45 é o valor de CIA para basaltos inalterados, 50 para albita, anortita e ortoclásio e 0 para diopsídio (representante do grupo dos piroxênios). Nesta monografia, os basaltos e andesitos basálticos apresentaram valor médio de CIA igual a 54,36, os plagioclásios, 61,39, e os piroxênios, 11,28. Assim, a relação entre os valores estabelecidos pelos autores e os calculados neste trabalho é esta: as rochas apresentam 20,8% de alteração; os plagioclásios, 22,78%; os piroxênios, 11,28%. Esses resultados sustentam o entendimento de que a alteração da rocha está num grau moderado; então, os elementos químicos necessários às plantas não foram totalmente lixiviados pela ação intempérica, e os vegetais ainda podem se beneficiar desses nutrientes.

A aplicação de um remineralizador de solo consiste em adicionar uma medida ao substrato, revolvendo e misturando ambos, resultando na interação rocha – solo – fluido. Diante disso, é importante que pelo menos alguns minerais contidos no remineralizador apresentem alta capacidade de troca de cátions (CTC), pois essa característica “fornece um reservatório de nutrientes para repor aqueles removidos pela absorção da planta ou lixiviados para fora da zona radicular” (Bauer & Velde, 2014). Tipicamente, os argilominerais com estrutura 2:1 têm alta CTC, e, nos basaltos e andesitos basálticos da Formação Serra Geral, foram identificadas celadonita, esmectita e ilita como representantes desse grupo mineral. Assim sendo, recomenda-se, para pesquisas futuras, que seja testada a capacidade de troca de cátions dessas espécies no intuito de esclarecer se poderiam contribuir para a fertilidade do solo.

Ainda, dada a impossibilidade de realizar análises novas durante o decorrer desta pesquisa, as rochas não foram testadas por viés agrônomo. Assim, sugere-se que as litologias passem por testes em casas de vegetação a fim de confirmar o seu potencial para a nutrição das plantas.



## 6. CONCLUSÃO

Este capítulo engloba as deduções e inferências possíveis com base nos resultados obtidos e reunidos nesta monografia. O enquadramento das litologias de cada área de estudo na Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016) para remineralizadores de solo foi sintetizado nas tabelas 13, 14 e 15 e é novamente exposto a seguir.

As cavidades preenchidas por zeolitas na Pedreira Incopel são geralmente fraturadas, sendo um aspecto promissor para a abertura dos sistemas cristalinos e favorecendo as trocas químicas com o meio, e a mineralogia identificada tem potencial para liberar nutrientes essenciais às plantas em quantidades maiores, menores ou traço. Todas as amostras analisadas se encaixam nos quatro critérios da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016) considerados neste trabalho; porém, a classificação completa dessas litologias – no tocante ao pH de abrasão e à especificação de granulometria – somente será possibilitada mediante a realização de novos trabalhos na Pedreira Incopel. Além disso, para garantir maior robustez dos dados estatísticos, aconselha-se que sejam realizadas mais análises químicas nas rochas da pedreira.

Sabe-se que as fraturas e as vesículas conferem porosidade e permeabilidade à rocha, facilitando a percolação de fluidos e as trocas químicas com o meio. Na Pedreira Municipal de Morro Reuter, as amostras observadas demonstram escassez de fraturamento, o que pode ocasionar um processo de ruptura cristalina mais lento. É importante frisar a indisponibilidade de dados sobre os elementos potencialmente tóxicos para essa pedreira e sobre o teor de sílica livre; logo, esta área de estudo foi avaliada em somente dois dos quatro critérios abrangidos nesta monografia. De duas rochas analisadas quimicamente, uma delas se mostrou inapta para atuar como remineralizador devido ao teor deficiente de  $K_2O$ , mas a outra atendeu aos dois requisitos da norma referentes aos óxidos. O potencial remineralizador dessas rochas deverá ser confirmado mediante petrografia, para quantificar a porcentagem de sílica livre, e análises para verificar o teor de EPTs e para especificar tanto o pH de abrasão quanto a granulometria. Assim, sugere-se o prosseguimento das pesquisas visando, ainda, robustecer a estatística dos dados químicos, visto que a Pedreira Municipal de Morro Reuter não é amplamente documentada na literatura.

Das nove análises disponíveis para São Martinho da Serra, três não cumprem as exigências da norma quanto ao teor de  $K_2O$  e quatro ultrapassam o limite máximo imposto para Hg, de forma que cerca de 66% das amostras analisadas em SMS são inadequadas para a remineralização. Entretanto, sua potencialidade para remineralizar o solo não é descartada,

tendo em vista que três rochas (33% das análises) atendem aos quatro critérios considerados nesta pesquisa. Isso posto, recomenda-se que futuramente sejam feitos estudos prezando pela acurácia das análises químicas – principalmente no que tange os elementos potencialmente tóxicos –, buscando as razões para o enriquecimento em Hg e especificando tanto o pH de abrasão quanto a granulometria.

Em última análise, é percebido que alguns parâmetros da Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016) considerados nesta monografia apresentaram valores adequados nas regiões de estudo, mas as especificações de pH de abrasão e de granulometria não foram abordadas. Assim, encoraja-se o prosseguimento das pesquisas nas três áreas a fim de classificar completamente as litologias à luz da norma. Ademais, caso sejam identificadas rochas aptas à remineralização – que se enquadrem nos quatro critérios de caráter químico e mineralógico e nas duas especificações –, aconselha-se a condução de testes agrônômicos em casa de vegetação para validar o potencial para remineralização do solo e conseqüentemente a nutrição das plantas.

Considerando que o cálcio é um macronutriente essencial às plantas e que CaO é o terceiro óxido mais abundante em todas as zeolitas reconhecidas nesta monografia (estando SiO<sub>2</sub> em primeiro lugar e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em segundo), entende-se que a escolécita é a espécie mais provável para ser fonte desse elemento. No entanto, não se pode estabelecer um ranking de “melhor zeolita” para remineralização: as que não são tão enriquecidas em cálcio, por exemplo, compensam contendo outros nutrientes como Mg, K e Fe em maior quantidade – como é o caso da chabazita. Cada elemento cumpre um papel definido e insubstituível na estrutura das plantas, inclusive a nível celular. Dessa forma, é correto dizer que as cinco espécies de zeolitas analisadas quimicamente neste trabalho (chabazita, escolécita, estilbita, heulandita e laumontita) são potenciais fontes nutricionais para a flora em quantidades maiores, menores ou traço.

Do ponto de vista industrial, é sabido que o processo de separação das vesículas da rocha hospedeira é inviável, dada a diversidade de ocorrências, dimensões e variedades; por isso, os termos vesiculares das rochas vulcânicas geralmente não são empregados na construção civil e são dispostos na pilha de rejeito das pedreiras. Por outro lado, esta monografia demonstra que as zeolitas preenchendo as cavidades não comprometem o uso dos basaltos e andesitos basálticos como remineralizadores; ao contrário, contribuem de forma significativa com seus macro e micronutrientes para esse fim.

Por fim, destaca-se, neste trabalho, a inovação do uso da microsonda eletrônica para rastrear em detalhe a composição dos minerais, da matriz basáltica e das vesículas

preenchidas por zeolitas, sendo que essa técnica analítica representa uma ferramenta eficiente para auxiliar no reconhecimento desses minerais e de sua estrutura.

## REFERÊNCIAS

ADESEMOYE, A. O.; TORBERT, H. A.; KLOEPPER, J. W. 2009. Plant growth-promoting rhizobacteria allow reduced application rates of chemical fertilizers. **Microbial Ecology**, 58(4): 921-99.

AFONSO, A.; SANTOS, A. A. M.; LIMA, R.; SILVA, T. M. 2014. **Geomorfologia Geral**. v.1. Rio de Janeiro, Fundação CECIERJ, 222 p.

AHMED, O. H.; SUMALATHA, G.; NIK MUHAMAD, A. M. 2010. Use of zeolite in maize (*Zea mays*) cultivation on nitrogen, potassium and phosphorus uptake and use efficiency. **Int. J. Phys. Sci.**, 5: 2393–2401.

ALMEIDA, F. F. M. 1981. Síntese sobre a tectônica da Bacia do Paraná. **In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA**, 2., 1981. **Atas...**, São Paulo, SBG.

ALMEIDA, F. F. M.; CARNEIRO, C. D. R.; BARTORELLI, A. 2012. Magmatismo Pós-Paleozoico no Brasil. **In: HASUI, Y.; CARNEIRO, C. D. R.; ALMEIDA, F. F. M.; BARTORELLI, A. (org.). Geologia do Brasil**. São Paulo, Beca, p. 430-452.

ANTUNES, M.; ADAMATTI, D. S.; PACHECO, M. A. R.; GIOVANELA, M. 2009. pH do Solo: Determinação com Indicadores Ácido-Base no Ensino Médio. **Química Nova na Escola**, 31(4): 283-287.

BAUER, A.; VELDE, B. D. 2014. **Geochemistry at the Earth's Surface: Movement of Chemical Elements**. Berlin, Springer-Verlag, 327 p.

BELLIENI, G.; BROTZU, P.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; ERNESTO, M.; MELFI, A. J.; PACCA, I. G.; PICCIRILLO, E. M. 1984a. Flood basalt to rhyolite suites in the Southern Paraná Plateau (Brazil): paleomagnetism, petrogenesis and geodynamic implications. **Journal of Petrology**, 25: 579-618.

BERGMANN, M.; JUCHEM, P. L.; PETROLI, L.; SANDER, A. 2017. Caracterização litoquímica e petrográfica de riocacitos vítreos mineralizados com ametista no RS: possíveis fontes de potássio e multinutrientes para remineralização de solos. **In: DONATO, M.; DUARTE, L. da C.; VILASBÔAS, F. da S. (org.). Ações aplicadas à cadeia produtiva de gemas e joias do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, IGEO/UFRGS, p. 26-35.

BERGMANN, M.; SILVEIRA, C. A. P.; BAMBERG, A. L.; MARTINAZZO, R.; GRECCO, M. F. 2014. Considerações sobre o potencial de uso agrônômico das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná. **In:** HARTMANN, L. A.; SILVA, J. T.; DONATO, M. (org.). **Tecnologia e Inovação em Gemas, Joias e Mineração**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, p. 119-126.

BERGMANN, M.; SILVEIRA, C. A. P.; BANDEIRA, R.; BAMBERG, A.; MARTINAZZO, R.; GRECCO, M. 2013. Basaltos amigdaloides a zeolitas da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná: potencial para uso agrônômico. **In:** II CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2., 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Visconde do Rio Branco, Suprema, p. 168-180.

BITENCOURT, M. F. A. S. 1983. Metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS - Geologia e relações com o corpo granítico. **In:** SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1., Porto Alegre, 1983. **Atas...** Porto Alegre, SBG, p. 37-49.

BISWAS, J. C. et al. 2000. Rhizobia Inoculation Improves Nutrient Uptake and Growth of Lowland Rice. **Soil Science Society Of America Journal**, 64(5): 1644-1650.

BLASKOWSKI, A. E. 2018. **Caracterização petrológica e química das rochas de rejeito na Mina Ipueira e seu potencial agromineral**. Salvador, 190 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.

BLASKOWSKI, A. E.; BERGMANN, M.; SILVEIRA, C. A. P.; GARNIER, J.; CAMARGO, M. A.; CAVALCANTE, O. A. 2016. Potencial das rochas das pilhas de rejeitos da mineração Ferbasa-CIA de ferroligas da Bahia como corretivos e remineralizadores de solo. **In:** III CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 3., 2016, Pelotas. **Anais...** Brasília, Triunfal, p. 121-127.

BOLLAND, M. D. A.; BAKER, M. J. 2000. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**. 56: 59-68.

BRANDELIK, A. 2009. CALCMIN – an EXCEL™ Visual Basic application for calculating mineral structural formulae from electron microprobe analyses. **Computers & Geosciences**, 35: 1540-1551.

BRASIL. **Decreto nº4.954, de 14 de janeiro de 2004**. Altera o Anexo ao Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas

destinados à agricultura. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/decreto-4954-2004-com-alteracoes-do-dec-8384-2014-planalto.pdf>> Acesso em 27 de setembro de 2019.

BURBANO, D. F. M. 2020. **Uso de rocha basáltica como remineralizador de solo em sistema de rotação de cultivos com quinoa**. Brasília, 69 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento Rural, Faculdade de Planaltina, Universidade de Brasília.

CHAPLIN, I. 1998. Preparation of thin sections. **Microscopy Today**, 6(7): 8-9.

CHOO, L. N. L. K.; AHMED, O. H.; TALIB, S. A. A.; GHANI, M. Z. A.; SEKOT, S. 2020. Clinoptilolite Zeolite on Tropical Peat Soils Nutrient, Growth, Fruit Quality, and Yield of *Carica papaya* L. cv. Sekaki. **Agronomy**, 10(9): 1320-1337.

COOMBS, D. S.; ALBERTI, A.; ARMBRUSTER, T.; ARTIOLI, G.; COLELLA, C.; GALLI, E.; GRICE, J. D.; LIEBAU, F.; MANDARINO, J. A.; MINATO, H.; NICKEL, E. H.; PASSAGLIA, E.; PEACOR, D. R.; QUARTIERI, S.; RINALDI, R.; ROSS, M. SHEPPARD, R. A.; TILLMANN, E.; VEZZALINI, G. 1997. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **The Canadian Mineralogist**, 35: 1571-1606.

CPRM. Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais. 2008. **Geologia e Recursos Minerais do Estado do Rio Grande do Sul**. Programa Geologia do Brasil. Integração, Atualização e Difusão de Dados de Geologia do Brasil. Mapas Geológicos Estaduais Escala de 1: 750.000.

CPRM. Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais. 2020. **GeoSBG – Dados, informações e produtos do Serviço Geológico do Brasil (Litoestratigrafia: Consulta Textual e Gráfica)**. Disponível em: <<http://geosgb.cprm.gov.br/geosgb/litoestratigrafia.html>>. Acesso em 13 de abril de 2021.

CULLITY, B. D. 1978. **Elements of X-Ray Diffraction**. Reading, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 569p.

DA LUZ, B. A. 1994. **Zeólitas: Propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 35p.

DALMORA, A. C. 2017. **Estudo da viabilidade de uso remineralizador contendo zeolitas em plantio de eucalipto (*Eucalyptus saligna*; SMITH, 1797)**. Canoas, 128 p. Dissertação de Mestrado, Curso de Avaliação de Impactos Ambientais, Universidade Lasalle.

DALMORA, A. C.; RAMOS, C. G.; OLIVEIRA, M. L. S.; OLIVEIRA, L. F. S.; SCHNEIDER, I. A. H.; KAUTZMANN, R. M. 2020. Application of andesite rock as a clean source of fertilizer for eucalyptus crop: Evidence of sustainability. **Journal of Cleaner Production**, 256: 1-9.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. 1963. **An introduction to the rock forming minerals**. London, Longman Group Ltd., 435 p.

DORNELES, L. H. 2017. **Caracterização e avaliação de mecanismos aceleradores do processo de decomposição de pó de rocha**. São Leopoldo, 73 p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Unidade Acadêmica de Graduação, Universidade do Vale dos Sinos.

FORMOSO, M. L. L. 1984. Difratomia de Raios-X. **In: GOMES, C. B.; FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V. Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. São Paulo, Edgard Blücher, p. 1-43.

FRANK, H. T. 2008. **Gênese e padrões de distribuição de minerais secundários na Formação Serra Geral (Bacia do Paraná)**. Porto Alegre, 324 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GABAGLIA, G. P. R.; MILANI, E. J. (coords.). 1990. **Origem e evolução de bacias sedimentares**. Rio de Janeiro, Petrobras, 418 p.

GABBROSOFT. 2011. Disponível em: <<https://www.gabbrosoft.org/>>. Acesso em 18 de junho de 2021.

GAMALHO, B. R. 2018. **Caracterização da mineralização de Pb e Zn no Complexo Passo do Ivo, São Gabriel, RS – Implicações para metalogenia**. Porto Alegre, 125 p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GHOLAMHOSEINI, M.; GHAVALAND, A.; KHODAEI-JOGHAN, A.; DOLATABADIAN, A.; ZAKIKHANI, H.; FARMANBAR, E. 2013. Zeolite-amended cattle manure effects on sunflower yield, seed quality, water use efficiency and nutrient leaching. **Soil Tillage Res.**, 126: 193–202.



GILLMAN, G. P. 1980. The effect of crushed basalt scoria on the cation Exchange properties of a highly weathered soil. **Soil Science Society of America Journal**, 44: 465-468.

GILLMAN, G. P.; BURKETT, D. C.; COVENTRY, R. J. 2001. A laboratory study of application of basalt dust to highly weathered soils: effect on soil cation chemistry. **Soil Research**, 39(4): 799-811.

GILSTRAP, R. 2009. **A colloidal nanoparticle form of indium tin oxide: system development and characterization**. Atlanta, 153 p. Tese de Doutorado, Ciência dos Materiais e Engenharia, Georgia Institute of Technology.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D.; JOY, D.; LYMAN, C.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. 2003. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3 ed. New York, Kluwer Academic, 689 p.

GOMES, C. B.; FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V. 1984. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo, Edgard Blücher, 218p.

GYANESHWAR, P.; KUMAR, G. N.; PAREKH, L. J.; POOLE, P. S. 2002. Role of soil microorganisms in improving P nutrition of plants. **Plant And Soil**, 245(1): 83-93.

HARLEY, A. D.; GILKES, R. 2000. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: A geochemical overview. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, 56: 11-36.

HARTMANN, L. A.; DUARTE, S. K. 2020. Novo Hamburgo Complex formed by hydrothermal, explosive injection of Botucatu erg sand into extensive tracts of Paraná Volcanic Province (S Brazil). **Journal Of Sedimentary Environments**, 5: 187-198.

HENDRONURSITO, Y.; BARUS, J.; AMIN, M.; AL MUTTAQII, M.; RAJAGUKGUK, T. O.; ISNUGROHO, K.; BIRAWIDHA, D. C. 2019. The local mineral potential from East Lampung – Indonesia: the use of basalt rock as a stone meal for cassava plant. **Journal of Degraded and Mining Lands Management**, 7(1): 1977-1985.

HUI, K. S.; CHAO, C. H. Y.; KOT, S. C. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. **J. Hazard. Mater**, 127: 89-101.

IFA. International Fertilizer Association. **Consumption Databases**. Disponível em: <<https://www.ifastat.org/databases/plant-nutrition>>. Acesso em 6 de outubro de 2019.

IFA. International Fertilizer Association. **Fertilizer Consumption - Historical Trends by Country or Region**. Disponível em: <<https://www.ifastat.org/databases/graph/>>. Acesso em 6 de abril de 2021.

IMA-CNMNC. International Mineralogical Association Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification. **IMA list of minerals**. Disponível em: <<http://cnmnc.main.jp/>>. Acesso em 4 de junho de 2021.

IZA-SC. Structure Commission of the International Zeolite Association. **Database of Zeolite Structures**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em 12 de novembro de 2020.

JOBBÁGY, E. G.; JACKSON, R. B. 2001. The distribution of soil nutrients with depth: Global patterns and the imprint of plants. **Biogeochemistry**, 53(1): 51-77.

JUSTO, A. P.; BERGMANN, M.; HOFF, R.; PERROTTA, M. M. 2013. Identificação de minerais do grupo das zeólitas por espectroscopia de reflectância, para aplicação como remineralizadores de solo. **In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2., 2013, Poços de Caldas. Anais...** Visconde do Rio Branco, Suprema, p. 265-274.

KHAN, M. N.; MOBIN, M.; ABBAS, Z.K.; ALAMRI, S.A. 2018. Fertilizers and their contaminants in soils, surface and groundwater. **In: DELLASALA, D. A.; GOLDSTEIN, M. I. (eds). The Encyclopedia of the Anthropocene**. Waltham, Elsevier, v. 5, p. 225-240.

KIRKBY, M. J. 1985. A basis for soil profile modelling in a geomorphic context. **Journal Of Soil Science**, 36(1): 97-121.

KLEIN, C.; HURLBUT Jr., C. S. 1993. **Manual of Mineralogy**. 21 ed. New York, John Wiley & Sons, 681 p.

KORCHAGIN, J.; CANER, L.; BORTOLUZZI, E. C. 2019. Variability of amethyst mining waste: A mineralogical and geochemical approach to evaluate the potential use in agriculture. **Journal of Cleaner Production**, 210: 749-758.

KRINSLEY, D. H.; PYE, K.; BOGGS JR, S.; TOVEY, N. K. 2005. **Backscattered Scanning Electron Microscopy and Image Analysis of Sediments and Sedimentary Rocks**. New York, Cambridge University Press, 204 p.

LAHORI, A. H.; MIERZWA-HERSZTEK, M.; DEMIRAJ, E.; SAJJAD, R. U.; ALI, I. SHEHNAZ, H.; AZIZ, A.; ZUBERI, M. H.; PIRZADA, A. M.; HASSAN, K.; ZHANG, Z. 2020. Direct and Residual Impacts of Zeolite on the Remediation of Harmful Elements in Multiple Contaminated Soils Using Cabbage in Rotation with Corn. **Chemosphere**, 250: 317-326.

LANGER, W. H.; KNEPPER JR, D. H. 1995. **Geologic Characterization of Natural Aggregate: A Field's Geologist Guide to Natural Aggregate Resource Assessment**. Denver, USGS, 37 p. (Open-file Report).

LE BAS, M. J.; LE MAITRE, R. W.; STRECKEISEN, A.; ZANETTIN, B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total Alkali-Silica Diagram. **Journal of Petrology**, 27(3): 745-750.

LEPSCH, I. F. 2002. **Formação e conservação dos solos**. São Paulo, Oficina de Textos, 178 p.

LEONARDOS, O. H.; FYFE, W. S.; KRONBERG, B. I. 1987. The use of ground rocks in laterite systems: An improvement to the use of conventional soluble fertilizers? **Chemical Geology**, 60(1-4): 361-370.

LEONARDOS, O. H.; THEODORO, S. H.; ASSAD, M. L. 2000. Remineralization for sustainable agriculture: A tropical perspective from a Brazilian viewpoint. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, 56(1): 3-9.

LI, J.; MAVRODI, D. V.; DONG, Y. 2020. Effect of rock dust-amended compost on the soil properties, soil microbial activity, and fruit production in an apple orchard from the Jiangsu Province of China. **Archives of Agronomy and Soil Science**, 66(6): 1-9.

LOIZIDOU, M.; TOWNSEND, R. P. 1987. Exchange of Cadmium into the Sodium and Ammonium Forms of the Natural Zeolites Clinoptilolite, Mordenite, and Ferrierite. **Journal of the Chemical Society**, 8: 1911-1916.

LOPES, R. C.; SALVADOR, E. D. 2005. Mapa Geológico do Estado de São Paulo: nota explicativa. In: PERROTA, M. M.; SALVADOR, E. D.; LOPES, R. C.; D'AGOSTINO, L. Z.; PERUFFO, N.; GOMES, S. D.; SACHS, L. L. B.; MEIRA, V. T.; GARCIA, M. G. M.; LACERDA FILHO, J. V. (eds). **Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:750.000**. Programa Geologia do Brasil – PGB, CPRM, São Paulo.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n° 5, de 10 de março de 2016. Estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura. **Diário Oficial da União**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-5-de-10-3-16-remineralizadores-e-substratos-para-plantas.pdf>> Acesso em 24 de agosto de 2019.

MANTOVANI, M. S.; MARQUES, L.S.; SOUZA, M. A. DE; ATALLA, L. T.; CIVETTA, L.; INNOCENT, F. 1985a. Trace element and Sr isotope constraints on the origin and evolution of the Paraná continental flood basalts of Santa Catarina State (Southern Brazil). **Journal of Petrology**, 26: 187-209.

MARESCOTTI, P.; VANKO, D. A.; CABELLA, R. 2000. From oxidizing to reducing alteration: Mineralogical variations in pillow basalts from the East Flank, Juan de Fuca Ridge. **Proceedings of the Ocean Drilling Program**, 168: 119-136.

MARTINS, E. S. 2013. Proposta de critérios de normatização de rochas silicáticas como fontes de nutrientes e condicionadores de solo. **In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM**, 2., 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Visconde do Rio Branco, Suprema, p. 368-378.

MARTINS, E. S.; SILVEIRA, C. A. P.; BAMBERG, A. L.; MARTINAZZO, R.; BERGMANN, M.; ANGÉLICA, R. S. 2014. Silicate agrominerals as nutrient sources and as soil conditioners for tropical agriculture. **In: 16th World Fertilizer Congress of CIEC**, 2014, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro, CIEC, 138-140.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. 2006. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, 29(2): 358-364.

MASS, E. A. S. 2019. **Avaliação de técnicas de extração de potássio em rocha sienítica: extração do potássio através da dissolução dos silicatos em soluções ácidas e alcalinas**. São Leopoldo, 71 p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Unidade Acadêmica de Graduação, Universidade do Vale dos Sinos.

MELO JÚNIOR, A. S. 2007. **Análise quantitativa do material particulado na região de Campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron**. São Paulo, 283 p. Tese de Doutorado, Comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Unicamp.

MICHELIN, C. R. L. 2014. **Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) - uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas.** Porto Alegre, 167 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MICHELIN, C. R. L. 2007. **Sequência de formação das cavidades no basalto e seu preenchimento com zeólitas, arenito, ágata e ametista, Derrame Miolo, São Martinho da Serra, Rio Grande do Sul.** Porto Alegre, 50 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MILANI, E. J. 1997. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana Sul-Occidental.** Porto Alegre, 255p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MORIMOTO, N.; FABRIES, J.; FERGUSON, A. K.; GINZBURG, I. V.; ROSS, M.; SEIFERT, F. A.; ZUSSMAN, J.; AOKI, K.; GOTTARDI, G. 1988. Nomenclature of pyroxenes. **American Mineralogist**, 73: 1123-1133.

MOTTA, A. C. V.; FEIDEN, A. 1992. Avaliação do P em LE submetido a diferentes doses de basalto. **Agrárias**, 12: 47-54.

MUMPTON, F. A. 1999. La Roca Magica: Uses of Natural Zeolites in Agriculture and Industry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 96(7): 3463-3470.

MYRVANG, M. B.; GJENGEDAL, E.; HEIM, M.; KROGSTAD, T.; ALMÅS, Å. R. 2016. Geochemistry of barium in soils supplied with carbonatite rockpowder and barium uptake to plants. **Applied Geochemistry**, 75: 1-8.

MYRVANG, M. B.; HEIM, M.; KROGSTAD, T.; ALMÅS, Å. R.; GJENGEDAL, E. 2017. The use of carbonatite rock powder as a liming agent. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 180: 326-335.

NASCIMENTO FILHO, V. 1999. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF).** Piracicaba, CENA-ESALQ/USP, 32 p. (Apostila didática)

NESBITT, H.; YOUNG, G. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**, 299: 715-717.

NUNES, J. M. G.; KAUTZMANN, R. M.; OLIVEIRA, C. 2014. Evaluation of the natural fertilizing potential of basalt dust wastes from the mining district of Nova Prata (Brazil). **Journal of Cleaner Production**, 84: 649-656.

OLIVEIRA, L. 2017. **Caracterização mineralógica de pó de rocha utilizado como remineralizador de solo a partir de um experimento agrônômico realizado em exemplares de *Tithonia sp.*** São Leopoldo, 61 p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Unidade Acadêmica de Graduação, Universidade do Vale dos Sinos.

PANIAS, D.; ANTHIMOS, X.; ATHINA, K. 2005. Materials and processes for uranium removal from contaminated water. **In: ROEHL, K. E.; MEGGYES, T.; SIMON, F. G.; STEWART, D. I. (eds). Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers.** Amsterdam, Elsevier, v. 7, p. 53-75.

PE-PIPER, G.; MILLER, L. 2002. Zeolite minerals from the North Shore of the Minas Basin, Nova Scotia. **Atlantic Geology**, 38: 11-28.

PEATE, D. W.; HAWKESWORTH, C. J.; MANTOVANI, M. S. M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. **Bulletin of Volcanology**, 55: 119-139.

PERRIN, T. S.; BOETTINGER, J. L.; DROST, D. T.; NORTON, J. M. 1998. Decreasing nitrogen leaching from sandy soil with ammonium-loaded clinoptilolite zeolite. **J. Environ. Qual.**, 27: 656-663.

PETRIKOSKI, S. M.; TREVIZAN, G. D.; SILVA, N. R. B.; SILVA, A. R. L.; ROCKER, C. 2016. Uso de fosfato natural na cultura da soja (*Glycine max*), no município de Vera Cruz do Oeste – PR. **Acta Iguazu**, 5: 235-241. (Edição especial).

PICCIRILLO, E. M.; MELFI, A. J. (eds). 1988. **The Mesozoic flood volcanism from the Paraná Basin (Brazil): petrogenetic and geophysical aspects.** São Paulo, IAG/USP, 600 p.

POLO, L. A. 2014. **O vulcanismo ácido da Província Magmática Paraná-Etendeka na região de Gramado Xavier, RS: estratigrafia, estruturas, petrogênese e modelo eruptivo.** São Paulo, 340 p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

POMEROL, C.; LAGABRIELLE, Y.; RENARD, M.; GUILLOT, S. 2013. **Princípios de Geologia: Técnicas, Modelos e Teorias.** 13 ed. Porto Alegre, Bookman, 1052 p.

RAMEZANIAN, A.; DAHLIN, A. S.; CAMPBELL, C. D.; HILLIER, S.; MANNERSTEDT-FOGELFORS, B.; ÖBORN, I. 2012. Addition of a volcanic rockdust to soils has no observable effects on plant yield and nutrient status or on soil microbial activity. **Plant and Soil**, 367(1-2): 419-436.

RAMOS, C. G.; DALMORA, A. C.; CHIELLE, Z.; DE SÁ, F. T. C.; HIDALGO, G. E.N.; SCHNEIDER, I. A. H.; KAUTZMANN, R.M. 2016. Estudo preliminar de aplicação de basalto com zeolitas como remineralizador de solo em plantio de eucalipto. **In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM**, 3., 2016, Pelotas. **Anais...** Brasília, Triunfal, p. 288-293.

REED, S. J. B. 2005. **Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology**. 2 ed. New York, Cambridge University Press, 232 p.

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P. 2008. Zeólitas naturais. **In: LINS, F. F. (ed.). Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações**. 2.ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI, p. 889-915.

RODRÍGUEZ, I.; CRESPO, G.; RODRÍGUEZ, M.; AGUILAR, M. 1994. Efecto de diferentes proporciones de excreta-zeolita en el rendimiento y composición química de *pacinum maximum* vc. Likoni. **Re. Cubana. Cienc. Agric.** 28: 113-117.

RUEGG, N. R. 1975. **Modelos de variação química na Província Basáltica do Brasil Meridional: Características de teor, distribuição geográfica e diferenciação**. São Paulo, v. 1, 215 p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. (org.). 2018. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5 ed. Brasília: Embrapa, 355 p.

SCHENATO, F.; FORMOSO, M. L. L.; DUDOIGNON, P.; MEUNIER, A.; PROUST, D.; MAS, A. 2003. Alteration process of a thick basaltic lava flow of the Paraná basin (Brazil: petrographic and mineralogical studies. **Journal of South American Earth Sciences**, 16(5): 423-443.

SCHERER, C. M. S. 2002. Preservation of eolian genetic units by lava flows in the Lower Cretaceous of the Paraná Basin, Southern Brazil. **Sedimentology**, 49: 97-116.

SILVEIRA, C. A. S.; BAMBERG, A. L.; MARTINAZZO, R.; PILLON, C. N.; MARTINS, E. S.; PIANA, C. F. B. 2016. Protocolo para avaliação da eficiência agrônômica de remineralizadores de solo — uma proposta da Embrapa. **In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM**, 3., 2016, Pelotas. **Anais...** Brasília, Triunfal, p. 219-237.

SILVEIRA, R. T. G. 2016. **Uso de rochagem pela mistura de pó de basalto e rocha fosfatada como fertilizante natural de solos tropicais lixiviados**. Brasília, 107 p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.

SILVEROL, A. C.; MACHADO FILHO, L. 2004. Utilização de pó de granito e manto de alteração de piroxenito para fertilização de solos. **Revista Brasileira de Agroecologia**, 2(1): 703-707.

SOLTYS, L. M.; MIRONYUK, I. F.; TATARCHUK, T. R.; TSINURCHYN, V. I. 2020. Zeolite-Based Composites as Slow Release Fertilizers (Review). **Physics and Chemistry of Solid State**, 21(1): 89-104.

SOUZA, J. O.; ALMEIDA, J. C. R.; VILELLA, O. V.; GADIOLI, J. L.; ALMEIDA, A. A. S.; TAKADA, H. M.; CICERO, C. M.; FERREIRA, A. R. 2018. Teores de metais pesados em arroz cultivado com pó de rocha Nefelina Sienito. **Revista Biociências**, 24(2): 23-36.

STEVENS, R. E.; CARRON, M. K. 1948. Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. **Am. Mineralogist**, 33: 31-49.

STURM, R. 2010. Microscopy and microanalysis of magmatic and metamorphic minerals – Part 2: Feldspar. **Microscopy Today**, 18(3): 18-24.

TAMFUH, P. A.; WOTCHOKO, P.; NONO, D. G. K.; NDOFOR, C. N. Y.; NKOUATHIO, D. G.; BITOM, D. 2019. Comparative Effects of Basalt Dust, NPK 20-10-10 and Poultry Manure on Soil Fertility and Cucumber (*Cucumis sativus*) Productivity in Bafut (Cameroon Volcanic Line). **Earth Sciences**, 8(6): 323-334.

TARBUCK, E. J.; LUTGENS, F. K. 2017. **Earth: An Introduction to Physical Geology**. 12 ed. Harlow, Pearson Education, 817 p.

TEIXEIRA, P. C.; CAMPOS, D. V. B.; SALDANHA, M. F. C. 2017. pH do Solo. **In: TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (eds.). Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3. ed. Brasília, Embrapa, 573 p.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAIOLI, F. (org). 2007. **Decifrando a Terra**. 2 ed. São Paulo, Companhia Editora Nacional, 624 p.



THOMAS, R. 2004. **Practical Guide to ICP-MS**. New York, Marcel Dekker, 339 p.

TOSCANI, R. G. S.; CAMPOS, J. E. G. 2017. Uso de pó de basalto e rocha fosfatada como remineralizadores em solos intensamente intemperizados. **Revista Geociências**, 36(2): 259-274.

TRUDGILL, S. T. 1988. **Soil and Vegetation Systems**. 2 ed. New York, Oxford University Press, 211 p.

TSCHERNICH, R. W. 1992. **Zeolites of the World**. Arizona, Geoscience Press, 565 p.

VAN STRAATEN, P. 2007. **Agrogeology: The use of rocks for crops**. Ontario, Enviroquest Ltd., 438 p.

VAN STRAATEN, P. 2002. **Rocks for Crops: Agrominerals of sub-Saharan Africa**. Icraft, Nairobi, 338 p.

WALKER, G. P. L. 1960. Zeolite zones and dike distribution in relation to the structure of the basalts of eastern Iceland. **Journal of Geology**, 68: 515-528.

WEDEPOHL, K. H. 1978. **Handbook of Geochemistry**. Berlin, Springer-verlag, 442 p.

WHITNEY, D. L.; EVANS, B. W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. **American Mineralogist**, 95: 185-187.

WIEDENHOEFT, A. C. 2006. **Plant Nutrition**. New York, Chelsea House, 153 p.

WINIWARTER, V.; BLUM, W. E. H. 2008. From marl to rock powder: On the history of soil fertility management by rock materials. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 171(3): 316-324.

WHITE, I. C. 1908. **Relatório Final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil**. Rio de Janeiro, DNPM, 617 p.

WHITE, R. S.; MCKENZIE, D. M. 1995. Mantle plumes and flood basalts. **Journal of Geophysical Research**, Washington, 100(B9): 17.543-17.585.

ZALÁN, P. V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; ASTOLFI, M. A. M.; VIEIRA, I. S.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. 1987. Tectônica e Sedimentação da Bacia do Paraná. **In:** SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., 1987. Curitiba. **Atas...** Curitiba, SBG, v.1, p. 441-477.

ZALÁN, P. V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; MARQUES, A.; ASTOLFI, M. A. M.; VIEIRA, I. S.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. 1990. Bacia do Paraná. **In:** RAJA GABAGLIA, G. P.; MILANI, E. J. (eds). **Origem e Evolução de Bacias Sedimentares.** Rio de Janeiro, PETROBRAS/SEREC/CEN-SUD, p. 135-168.

## ANEXOS

**ANEXO A** – Anexo I da Instrução Normativa nº 5 de 10 de março de 2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) – Especificações de natureza física dos remineralizadores

ESPECIFICAÇÃO DE NATUREZA FÍSICA	GARANTIA GRANULOMÉTRICA	
	Peneira	Partículas Passantes (peso/peso)
Filler	0,3 mm (ABNT nº 50)	100%
	2,0 mm (ABNT nº 10)	100%
Pó	0,84 mm (ABNT nº 20)	70% mínimo
	0,3 mm (ABNT nº 50)	50% mínimo
Farelado	4,8 mm (ABNT nº 4)	100%
	2,8 mm (ABNT nº 7)	80% mínimo
	0,84 mm (ABNT nº 20)	50% máximo

**ANEXO B** – Art. 6º da Instrução Normativa nº 5 de 10 de março de 2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) – Das Tolerâncias

Aos resultados analíticos obtidos, serão admitidas tolerâncias em relação às garantias do produto, observados os seguintes limites:

I - para deficiência, os limites de tolerância não podem ser superiores a:

a) para remineralizador:

1. com relação à soma dos óxidos: até 10% (dez por cento) para menos, sem ultrapassar 1,5 (uma e meia) unidade;
2. com relação aos nutrientes garantidos ou declarados: até 25% (vinte e cinco por cento) para menos, sem ultrapassar 1 (uma) unidade; e
3. com relação ao potencial Hidrogeniônico (pH) de abrasão: até 1 (uma) unidade para menos; e
4. com relação à especificação de natureza física, nos termos do Anexo III desta Instrução Normativa.

II - para excesso, os limites de tolerância não podem ser superiores a:

a) para remineralizador:

1. SiO<sub>2</sub> livre em volume/volume: até 20% (vinte por cento) para mais;
2. Elementos Potencialmente Tóxicos: até 25% (vinte e cinco por cento) para mais em relação aos valores definidos nesta Instrução Normativa para Arsênio (As), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg) e Chumbo (Pb).