



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



**DISTRITO MINEIRO DO SALTO DO JACUÍ: ESTUDO DO POTENCIAL USO DOS
REJEITOS DA EXPLORAÇÃO DE ÁGATA COMO REMINERALIZADORES DO
SOLO AGRÍCOLA**

JANINA PATRICIO SIMONS

Porto Alegre

2022

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

JANINA PATRICIO SIMONS

**DISTRITO MINEIRO DO SALTO DO JACUÍ: ESTUDO DO POTENCIAL USO DOS
REJEITOS DA EXPLORAÇÃO DE ÁGATA COMO REMINERALIZADORES DO
SOLO AGRÍCOLA**

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

Orientadora: Prof^ª Dra. Cassiana Roberta Lizzoni Michelin

Porto Alegre, 2022

CIP - Catalogação na Publicação

Simons, Janina Patricio

Distrito Mineiro do Salto do Jacuí: estudo do potencial uso dos rejeitos da exploração de ágata com remineralizadores do solo agrícola / Janina Patricio Simons. -- 2022.

79 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, 2022.

1. Remineralizadores. 2. Agrominerais. 3. Agrogeologia. 4. Solos. 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 “DISTRITO MINEIRO DO SALTO DO JACUÍ: ESTUDO DO POTENCIAL USO DOS REJEITOS DA EXPLORAÇÃO DE ÁGATA COMO REMINERALIZADORES DE SOLO AGRÍCOLA.” elaborado por JANINA PATRICIO SIMONS como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Amanda Goulart Rodrigues

Profa. Ms. Andrea Sander

Profa. Dra. Silvana Bressan Riffel

Porto Alegre, janeiro de 2022

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, aos meus avós, Ilita e Marco Antônio, que foram os grandes incentivadores e realizadores da minha ida a Portugal – Coimbra, para fazer a graduação em geologia. Amo vocês.

À Cristine, minha mãe, e ao Vinicius, meu irmão, por todo o apoio durante o período em que estive fora e agora para a realização desta monografia.

Ao Eduardo, meu namorado, que sempre me apoiou nesse percurso, e me incentivava todos os dias a seguir essa carreira.

À Profa. Dra. Cassiana, por ter sido tão prestativa, acolhedora e motivadora nessa minha jornada de revalidação de diploma aqui no Brasil. Espero que ainda possamos trabalhar muito juntas.

A todos os meus amigos brasileiros e portugueses, que sempre estiveram comigo, nos bons e maus momentos, durante toda a licenciatura.

À Coimbra, por ter sido a minha cidade durante alguns felizes anos, e por todos os momentos maravilhosos que me proporcionou e me fez querer seguir a diante na minha carreira de geóloga.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

O processo de fertilização do solo agrícola brasileiro está intrinsicamente ligado ao uso dos tradicionais fertilizantes solúveis, e esse método é agressivo ao meio ambiente e ao solo em que é empregado. Paralelamente ao uso desses fertilizantes, está técnica de remineralização, que consiste no uso do pó de rocha como remineralizador de solos, e que apesar de ser usada há alguns anos no país, essa técnica ainda sofre dificuldades de ser amplamente aceita no meio rural. No Brasil, a mineração e a agricultura são dois dos principais pilares da economia do país. Com isso, os remineralizadores são de grande valia ambiental e econômica tanto para os agricultores como para as mineradoras, visto que se trata de uma técnica de baixo custo, eficiente e que se torna um destino adequado para os resíduos de mineração formados pela exploração mineral. O principal objetivo desse trabalho foi o de analisar se as rochas vulcânicas da Formação da Serra Geral (FSG) provindas de pilhas de resíduos de exploração de ágata do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (DMSJ), que fica localizado na região central do estado do Rio Grande do Sul, se encaixariam nos requisitos para serem consideradas remineralizadores agrícolas. O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), fornece os dados técnicos que devem ser seguidos para a obtenção de remineralizadores no Brasil, e nesse trabalho, esses dados foram usados de base para a pesquisa. Foram feitas análises petrográficas, mineralógicas e químicas das rochas da Formação Serra Geral. Os resultados apontam que as litologias estudadas são basaltos e dacitos, que apresentam grau de alteração elevado e uma grande quantidade de vidro vulcânico na sua matriz, com esses fatores, a abertura da rede cristalina dos minerais é facilitada e agilizada (pela presença do vidro), ajudando no processo de transição dos nutrientes do pó de rocha para o substrato. Sobre os quatro critérios do MAPA, todas as amostras se enquadraram perfeitamente nos quesitos de teor de SiO_2 , soma de bases ($\text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO}$) e teor de óxidos de potássio, e apenas três amostras tiveram valores superiores aos aceitos nos elementos potencialmente tóxicos (EPT), mais precisamente, nos elementos As e Pb. Algumas amostras obtiveram valores de Pb discrepantes, o que indica que as amostras sofreram algum processo de contaminação. Logo, recomenda-se que sejam feitos mais estudos aprofundados nas litologias locais, para determinar o pH de abrasão, as granulometrias mais adequadas para uso e que seja refeita as análises dos EPT para que não reste nenhuma dúvida sobre os valores obtidos. Testes agrônômicos em casa de vegetação também são recomendáveis para que se observe o real potencial remineralizador dessas rochas.

Palavras-chave: Agrominerais. Agrogeologia. Remineralizadores. Solos.

ABSTRACT

The Brazilian agricultural soil fertilization process is intrinsically linked to the use of traditional soluble fertilizers, and this method is aggressive to the environment and to the soil where it is used. Parallel to the use of these fertilizers is the remineralization technique, which consists in the use of rock powder as a soil remineralizer, and although it has been used for some years in the country, this technique still suffers difficulties in being widely accepted in the rural environment. In Brazil, mining and agriculture are two of the main pillars of the country's economy. Thus, remineralizers are of great environmental and economic value for both farmers and mining companies, since it is a low-cost, efficient technique that becomes an appropriate destination for mining waste formed by mineral exploration. The main objective of this work was to analyze whether the volcanic rocks of the Serra Geral Formation (FSG) from the agate mining waste piles of the Salto do Jacuí Mining District (DMSJ), which is located in the central region of the state of Rio Grande do Sul, would fit the requirements to be considered agricultural remineralizers. The Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA), provides the technical data that must be followed to obtain remineralizers in Brazil, and in this work, this data was used as the basis for the research. Petrographic, mineralogical and chemical analyses of the Serra Geral Formation rocks were made. The results indicate that the lithologies studied are basalts and dacites, which present a high degree of alteration and a large amount of volcanic glass in their matrix. With these factors, the opening of the crystalline network of the minerals is facilitated and speeded up (by the presence of glass), helping in the process of transition of the nutrients from the rock dust to the substratum. Regarding the four MAPA criteria, all samples perfectly fit the requirements of SiO₂ content, base sum (CaO+K₂O+MgO), and potassium oxides content, and only three samples had values higher than those accepted for potentially toxic elements (PTE), more precisely, the elements As and Pb. Some samples had discrepant Pb values, indicating that the samples were contaminated. Therefore, it is recommended that further in-depth studies be done on the local lithologies, to determine the pH of abrasion, the most appropriate granulometries for use, and that the EPT analyses be redone so that no doubt remains about the values obtained. Agronomic tests in a greenhouse are also recommended to observe the real remineralization potential of these rocks.

Keywords: Agrimineral. Agrogeology. Remineralizers. Soils.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Mapa geológico simplificado do Estado do Rio Grande do Sul. Modificado de Hemmann (1997). 21
- Figura 2.** Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná detalhando as Supersequências e as principais estruturas da Bacia. (modif. Milani, 1997). 26
- Figura 3.** Coluna estratigráfica proposta para a Bacia do Paraná destacando as formações Botucatu e Serra Geral (Supersequência Gondwana III indicada pelo quadro em vermelho), unidades de interesse nesse trabalho. Modificada de Milani et al. (2007). 28
- Figura 4.** Coluna estratigráfica dos tipos químicos das rochas vulcânicas da Fm. Serra Geral 29
- Figura 5.** Alteração abiótica do vidro. Os esboços ilustram a progressão da alteração abiótica de vidro fresco para vidro completamente alterado em quatro etapas de tempo. T0 (A) é o vidro fresco inalterado (FG), e t1 para t4 (B-E) mostram a progressão das zonas anulares da palagonita, alterando o vidro até que apenas o núcleo de um grão de vidro seja deixado em t4. À medida que o vidro é cada vez mais hidratado e alterado, minerais secundários precipitam no espaço dos poros, eventualmente selando a rocha. A microfotografia de seção delgada no painel F é de um hialoclasita subglacial islandês e é equivalente ao esboço para t2. (Retirado de Staudigem et al. 2008). 32
- Figura 6.** Exemplos de geodos de ágata extraídos do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí. (A) Aspecto de campo. (B, C, D) Diferentes preenchimentos e formas dos geodos. 34
- Figura 7.** Mapa de solos do Rio Grande do Sul. Modificado de Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul. Extraído de EMATER, 2021..... 39
- Figura 8.** Mapa de remineralizadores no Brasil. Extraído de Instituto Brasil Orgânico, 2021. 43
- Figura 9-** Fotomicrografias das rochas do DMSJ. (A) Textura hipocristalina com fenocristais de plagioclásio e minerais opacos numa matriz fina de piroxênios, também é possível notar o princípio da mesostase da matriz vítrea a polarizadores cruzados. (B) Presença de piroxênios alterados, e alteração da mesóstase vítrea que é marcada por feições mais escuras, de coloração amarronzadas e agregados de minerais opacos que podem ser ilitas, em polarizadores cruzados. (C) Vesícula vazia, bordada por polimorfos de sílica sendo eles opala e calcedônia, em polarizadores cruzados. (D) Presença de vesículas com formato mais alongado e também sem preenchimento, mas que possuem uma fina camada de polimorfos de sílica nas suas bordas. É possível notar a alteração da matriz vítrea e a presença de piroxênios muito alterados com coloração amarelada, em polarizadores cruzados. 52

| | |
|---|----|
| Figura 10. Difratoograma de raios-X de rocha total..... | 53 |
| Figura 11. Difratoograma de raios-X da fração argilosa (> 2µm). | 54 |
| Figura 12. Diagrama TAS, proposto por Le Bas et al. (1986), das rochas vulcânicas do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí, evidenciando tratar-se de basaltos, basaltos andesíticos e dacitos..... | 56 |
| Figura 13. Diagrama binário com a relação entre SiO ₂ (%) e K ₂ O (%). | 57 |
| Figura 14. Diagrama binário com a relação entre SiO ₂ (%) e MgO (%). | 57 |
| Figura 15- Diagrama binário com a relação entre SiO ₂ (%) e CaO (%). | 58 |
| Figura 16. Diagrama binário com a relação entre SiO ₂ (%) e LOI (%). | 59 |
| Figura 17. Dacito visto em MEV..... | 61 |
| Figura 18. Espectros 1 e 2 analisados pelos feixes EDS. | 61 |
| Figura 19. Espectro 3 analisado pelos feixes EDS. | 62 |
| Figura 20. Energia absorvida pelo feixe de raios-X do espectro 1..... | 62 |
| Figura 21. Energia absorvida pelo feixe de raios-X do espectro 2..... | 62 |
| Figura 22. Energia absorvida pelo feixe de raios-X do espectro 3..... | 63 |
| Figura 23. Imagens de setores da pedreira de ágata do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí. (A) Detalhe das porções mais intemperizadas de um derrame basáltico. (B) Perfil de solo característico associado à mineralização de ágata. (C) Extração semimecanizada dos geodos de ágata evidenciando o elevado grau de intemperismo dos basaltos e dacitos. (D) Derrames mineralizados e no topo do derrame agricultura característica do local. | 66 |
| Figura 24. Microfotografia da presença de vidro vulcânico em rocha dacítica..... | 68 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. 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) e Heemann (1997). Legendas: B: basalto; D: dacito; LOI: perda ao fogo; SJ044A/SJ043/SJ044C/SJ050/SJ054/PT01C: análises de São Martinho da Serra (Michelin, 2007); 12K/12I/12G/12P/12O/12M: análises de Salto do Jacuí (Heemann, 1997). | 55 |
| Tabela 2. Análise quantitativa de elementos traços (em ppm) das rochas do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí. Em vermelho, os elementos potencialmente tóxicos, cuja quantificação é exigida pela Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016). Extraído de Michelin (2007) e Heemann (1997). Legendas: B: basalto; D: dacito; SJ044A/SJ043/SJ044C/SJ050/SJ054/PT01C: análises do Salto do Jacuí (Michelin, 2007); 12K/12I/12G/12P/12O/12M: análises do Salto do Jacuí (Heemann, 1997). | 60 |
| Tabela 3. Dados de EDS relativo ao espectro 1. | 63 |
| Tabela 4. Dados de EDS relativo ao espectro 2. | 63 |
| Tabela 5. Dados de EDS relativo ao espectro 3. | 64 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al₂O₃- Óxido de alumínio

Ar- Argônio

As- Arsênio

B- Basalto

B- Boro

BI- Basalto inferior

BSE- Backscattering electrons

Ca- Cálcio

CaO- Óxido de cálcio

Cd- Cádmi

Co- Cobalto

Cl- Cloro

Cr- Cromo

CTA- Capacidade de troca aniônica

CTC- Capacidade de troca catiônica

Cu- Cobre

D- Dacito

DI- Dacito inferior

DSVS- Dacito semi-vítreo superior

DMSJ- Distrito Mineiro do Salto do Jacuí

DRX- Difração de raios-X

EDS- Energy dispersive system

EDXRF- Espectrometria por dispersão de energia

EPT- Elementos Potencialmente Tóxicos

ETA- Espectrometria de automização eletrotécnica

Fe- Ferro

Fe₂O₃- Óxido de ferro (III)

FFA- Espectrometria de absorção por chama

Fm- Formação

FRX- Fluorescência de raios-X

Hg- Mercúrio

HTiB- high titanium basalts

ICP-OES- Espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado

ICP-MS- Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

K- Potássio

K- Graus Kelvin

Km- quilômetro

KCl- Cloreto de potássio

K₂O- Óxido de potássio

LOI- Perda ao fogo

LtiB- low titanium basalts

m- Metro

mm- Milímetro

MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

Mg- Magnésio

MgO- Óxido de magnésio

Mn- Manganês

MnO- Óxido de manganês

Mo- Molibdênio

N- Nitrogênio

Na₂O- Óxido de sódio

NPB- northern Paraná basalts

NPKs- Fertilizantes solúveis compostos por nitrogênio, fósforo e potássio

P- Fósforo

Pb- Chumbo

Pdf- Powder diffraction file

pH- potencial hidrogeniônico

ppb- parte por bilhão

ppm- parte por milhão

P₂O₅- Pentóxido de fósforo

RS- Rio Grande do Sul

S- Enxofre

SE- Secondary electrons

Si- Silício

SiO₂- Dióxido de silício (sílica)

SPB- southern Paraná basalts

TiO₂- Óxido de titânio

TXRF- Espectrometria por dispersão de energia total

UFRGS- Universidade Federal do Rio Grande do Sul

WDXRF- Espectrometria por dispersão de comprimento de onda

Zn- Zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

μm – micrômetro

λ - comprimento de onda dos raios-X

d - Distância interplanar dos cristais

θ – ângulo de incidência dos raios-X

m^2 - metro quadrado

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 19 |
| 1.1. Localização da área de estudo | 20 |
| 1.2. Caracterização do problema..... | 21 |
| 1.3. Objetivos e metas | 22 |
| 1.3.1. <i>Objetivos específicos</i> | 23 |
| 1.4. Justificativa | 23 |
| 2. ESTADO DA ARTE | 24 |
| 2.1. Contexto geológico | 24 |
| 2.1.1. <i>Bacia do Paraná</i> | 25 |
| 2.1.2. <i>Formação Botucatu</i> | 27 |
| 2.1.3. <i>Formação Serra Geral</i> | 29 |
| 2.1.3.1 <i>Vidro vulcânico</i> | 31 |
| 2.1.4. <i>Ágata e o Distrito Mineiro do Salto do Jacuí</i> | 33 |
| 2.2. Agrominerais e remineralizadores..... | 36 |
| 2.3. Formação, fertilidade e desgaste do solo agrícola | 38 |
| 2.4. Problemas ambientais e socioeconômicos dos fertilizantes | 41 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 44 |
| 3.1. Etapa de laboratório | 44 |
| 3.1.1. <i>Preparação de lâminas petrográficas</i> | 44 |
| 3.1.2. <i>Petrografia</i> | 46 |
| 3.1.3. <i>Difração de raios-X (DRX)</i> | 46 |
| 3.1.4. <i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i> | 47 |
| 3.1.5. <i>Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)</i> | 48 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 49 |
| 4. RESULTADOS | 50 |
| 4.1. Petrografia..... | 50 |
| 4.2. Análises de difração de raios-X..... | 52 |
| 4.3. Análises químicas | 54 |
| 4.4. Análise de microscopia eletrônica de varredura..... | 61 |
| 5. DISCUSSÃO | 64 |
| 6. CONCLUSÃO | 70 |
| 7. REFERÊNCIAS | 72 |
| 8. ANEXOS | 79 |

1. INTRODUÇÃO

Há cerca de dez mil anos atrás, os primeiros povos iniciaram a prática de cultivo da terra, denominada agricultura. Na pré-história, o uso do fogo para limpeza de áreas, de algumas ferramentas para cultivo da terra e de plantios sem preparo do solo eram algumas das práticas que permitiram a formação dos primeiros aglomerados humanos, mais ou menos fixos (Assad & Almeida, 2004). Como é sabido, o modo como é feito o plantio agrícola tradicional não é sustentável, pois o uso indiscriminado de agrotóxicos, técnicas de pastagem e de curto espaço de tempo entre as safras, acarretam enormes prejuízos ao solo e ao meio ambiente que o circunda.

Para Altieri (2010), com a crescente pressão sobre a globalização e a agricultura industrial, principalmente para cultivos de exportação, e a nova demanda por agrocombustíveis, é notável a transformação que a agricultura mundial vem sofrendo, gerando impactos ecológicos, sociais e econômicos. Com isso, o uso da técnica de remineralizadores providos do pó de rocha, se torna essencial para combater os impactos gerados por essa modalidade de produção alimentar.

As plantas, para se desenvolverem de forma sadia, necessitam que macro e micronutrientes estejam disponíveis em quantidades suficientes no solo. Em razão das maiores deficiências nos solos são de Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K), foi criado os fertilizantes NPK, que são compostos com grande quantidade desses nutrientes para que, quando aplicados no solo deficiente, ele aja de maneira rápida, porém não sustentável. Em 1940 surgiram as primeiras fábricas de fertilizantes do Brasil – sendo uma delas em Rio Grande (RS), que se tornaram especializadas nas misturas NPK, e com isso, deu-se a melhor adaptação desse composto em solos nacionais (Dias & Fernandes, 2006).

O estado do Rio Grande do Sul é conhecido por ser um dos maiores produtores de gemas do mundo. Nesse contexto, está inserido o Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (DMSJ), que representa a maior ocorrência em termos de volume de ágata no país (Michelin, 2014). Levando em consideração que a área estudada nesse trabalho é a referida DMSJ, sabe-se que a exploração de ágata nessa região é intensa, logo gera um volume expressivo de resíduos de mineração. Segundo o Relatório de Pesquisa da IPEA (2012), entre os anos de 1996-2005, a geração de resíduos aumentou 1,4 vezes, passando de 202 milhões de toneladas em 1995 para 290 milhões de toneladas em 2005. O mesmo estudo afirma que a previsão para o ano de 2030 seja de 684

milhões de toneladas de rejeitos. Com isso, o uso do pó de rocha provindo desses rejeitos, como remineralizantes de solo, passa a ser uma técnica com valor econômico e ambiental, pois daria um destino apropriado as rochas que são descartadas por falta de uso.

É com base na Instrução Normativa nº5 de 2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que são definidos os requisitos específicos que as rochas devem apresentar para poderem ser classificadas e vendidas como remineralizadores no Brasil. E segundo essa Instrução Normativa, que classifica as rochas como remineralizadores, é que essa pesquisa foi baseada afim de determinar se as rochas vulcânicas do DMSJ se enquadram ou não nessa classificação. Cabe salientar que nesta pesquisa serão analisados os parâmetros geológicos desta norma, e não agronômicos.

Para análise dos parâmetros geológicos, serão compilados e apresentados dados de petrografia e química mineral.

1.1. Localização da área de estudo

A área estudada nessa pesquisa fica localizada na região central do estado do Rio Grande do Sul (Figura 1), mais precisamente, uma pedreira que pertence ao Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (DMSJ), inserida na Formação Serra Geral – Bacia do Paraná, onde são observadas rochas vulcânicas, predominantemente basálticas e com alguns afloramentos de dacitos.

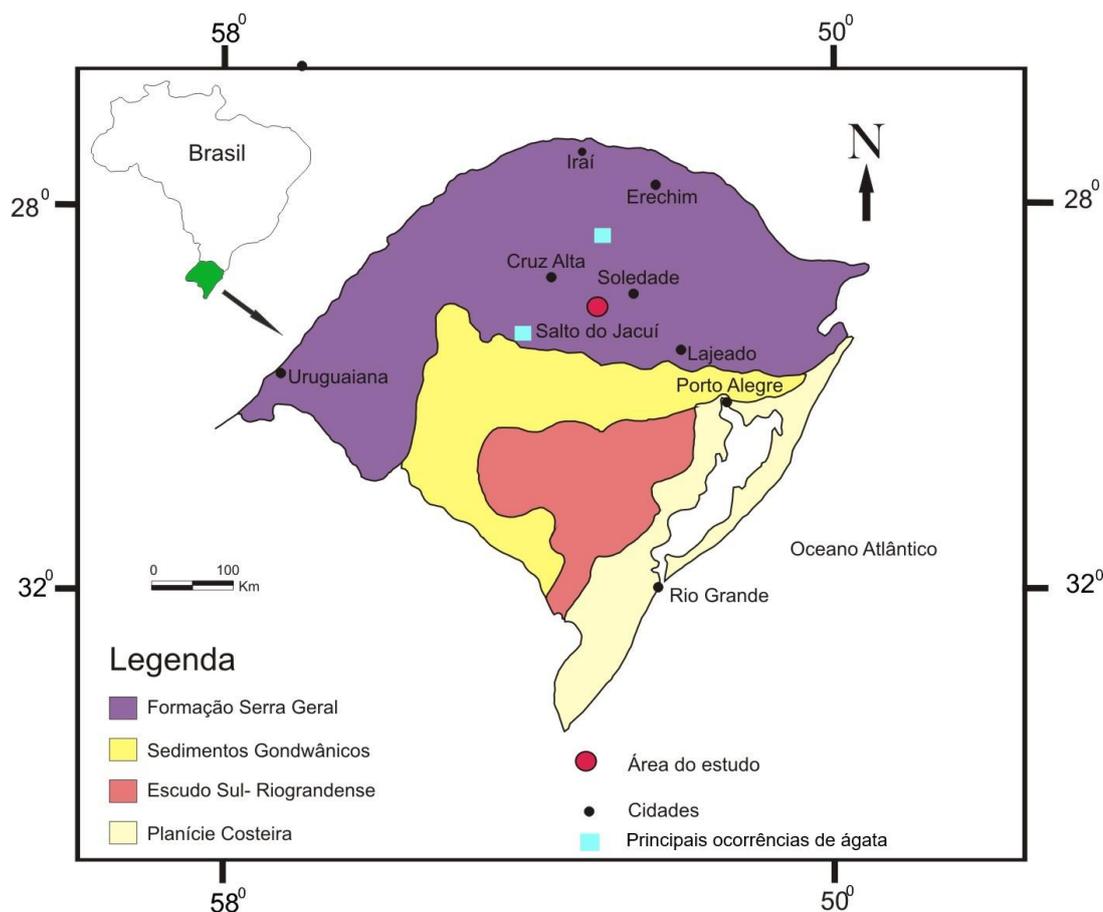


Figura 1. Mapa geológico simplificado do Estado do Rio Grande do Sul. Modificado de Hemmann (1997).

1.2. Caracterização do problema

Rochagem é a denominação dada à tecnologia que parte do pressuposto que determinados tipos de rocha podem fornecer, de forma adequada, a quantidade de nutrientes aos solos e, na sequência, às plantas (Theodoro et al. 2012). Esse método também é conhecido por ser um fertilizante inteligente, pois por ter baixa solubilidade, ele faz com que a passagem dos nutrientes do pó da rocha para o substrato, seja feita de maneira lenta e gradual, o que é benéfico para o solo. O método de funcionamento dos fertilizantes NPK, liberam de maneira rápida e agressiva uma enorme quantidade de nutrientes, que a maior parte das vezes nem sequer é absorvida pelas plantas e acaba sendo lixiviada, causando problemas ambientais.

No Brasil, a Instrução Normativa nº 5, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2016) é o documento que oficializa todas as normas e parâmetros que as rochas devem seguir a fim de serem consideradas remineralizadores agrícolas, e o Decreto nº 4.954 de 14 de janeiro de 2004, afirma que também compete ao MAPA a inspeção e fiscalização tanto da produção, importação, exportação e comércio dos fertilizantes, inoculantes, corretivos, biofertilizantes, substrato para plantas e remineralizadores.

É fundamental a existência de uma norma que regularize os processos de análises das rochas a fim de classifica-las como remineralizadores. Segundo a Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016), as rochas precisam apresentar essas especificações obrigatoriamente:

- 1) A soma das bases (CaO, MgO e K₂O) deve ser igual ou superior a 9% em peso/peso;
- 2) O teor dos óxidos de potássio (K₂O) deve ser igual ou superior a 1% em peso/peso;
- 3) O pH de abrasão da rocha deve constar conforme o registrante informa;
- 4) A sílica livre (SiO₂) presente deve ter de apresentar um teor inferior a 25% em volume/volume;
- 5) Os elementos potencialmente tóxicos (EPT) não podem ultrapassar os teores de:
 - Arsênio (As): 15 ppm;
 - Cádmio (Cd): 10 ppm;
 - Mercúrio (Hg): 0,1 ppm;
 - Chumbo (Pb): 200 ppm.

1.3. Objetivos e metas

O objetivo dessa pesquisa é determinar se os resíduos de basalto e dacito resultantes da exploração de ágata do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (RS) – priorizando as áreas de garimpo próximas ao Rio Jacuí e seus afluentes, têm potencial geológico para serem consideradas remineralizadores através da caracterização geoquímica e geológica dessas rochas.

1.3.1. Objetivos específicos

Para cumprir o objetivo, existem três metas específicas a serem seguidas. São elas:

- 1) Verificar a composição química do basalto e do dacito;
- 2) Identificar a mineralogia dessas rochas;
- 3) Determinar se as rochas estudadas podem ser comercializadas como remineralizadores de solo agrícola, caso elas atendam todas as determinações geológicas contidas na Instrução Normativa nº 5 de 2016 do MAPA.

1.4. Justificativa

A utilização do pó de rocha como remineralizadores é uma maneira sustentável e rentável de fertilizar os solos agrícolas, ao mesmo tempo em que se dá um destino apropriado para as pilhas de resíduos provindas da mineração. No estado do Rio Grande do Sul, em especial no DMSJ, encontram-se as maiores jazidas de ágata do mundo. Como a exploração de ágata está focada nos geodos em que elas se encontram, acabam por existir, anualmente, toneladas de resíduos de exploração que são descartados de forma desordenada e em locais impróprios como em drenagens e encostas, causando efeitos negativos aos locais de despejo.

Segundo Khan et al. (2018), um ecossistema sustentável requer uma manutenção ou melhoria contínua da saúde do solo, e o que se espera de um solo saudável é que ele seja competente o suficiente para fazer a retenção de água, sequestrar carbono da atmosfera, gerar uma boa produtividade das plantas, remediar resíduos, entre outras. O solo brasileiro, em sua maioria, é ácido e pobre em nutrientes, o que requer uma boa fertilização para que ele volte a ter características adequadas para o plantio de diversas culturas, o que torna o uso do pó de rocha um atrativo para a agroindústria.

Os fertilizantes NPK, que são utilizados na agricultura há décadas, apesar de serem eficientes para o que são propostos, causam danos ao solo e ao meio ambiente, pois são solúveis, e com isso acabam por contaminar os mananciais ou salinizar o solo. Já o pó de rocha, por sua vez, também contém nutrientes na sua composição, porém não só os típicos nitrogênios, potássio e fósforo, mas também carregam outros macros e micronutrientes essenciais ao crescimento das plantas. Quando os fertilizantes são postos no solo, o pó de rocha age de

maneira lenta e gradual, visto que a sua solubilidade é muito menor, logo os nutrientes são liberados de pouco a pouco, tornando-o um método sustentável e de longo rendimento.

Para além dos benefícios ambientais, o uso de remineralizantes tem um viés econômico, pois ele tem um custo mais barato para produção, já que é proveniente apenas de rochas moídas, faz com que as empresas produtoras de água consigam rentabilizar suas pilhas de resíduos. Incluem-se também no fator econômico os produtores agrícolas, sejam eles de pequeno ou grande porte, pois com o custeio de produção menor para a obtenção dos remineralizadores, o valor agregado final do produto também se torna mais em conta. Sendo assim, tanto para o mercado consumidor, quanto para o mercado produtor, a transformação dos resíduos em remineralizadores é uma ótima solução.

2. ESTADO DA ARTE

A fim de embasar essa monografia, foi feito um estudo detalhado da literatura previamente existente sobre o contexto geológico da área e dos impactos ambientais, sociais e econômicos que o uso dos remineralizadores e dos fertilizantes agrícolas podem ter sobre o solo brasileiro.

2.1. Contexto geológico

O Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (DMSJ), que é área de estudo dessa pesquisa, fica localizado na parte central do estado do Rio Grande do Sul e está inserido na porção sul da Bacia do Paraná. Nessa localidade afloram rochas vulcânicas pertencentes a Fm. Serra Geral e rochas sedimentares pertencentes à Fm. Botucatu, porém o enfoque foi dado para os basaltos e dacitos da região.

2.1.1. Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná (Figura 2) é uma bacia do tipo intracratônica, localizada na Plataforma Sul-Americana, onde recobre uma área de mais de 1 milhão de m² (Milani & Zalán, 1999). Essa Bacia abrange quatro países, que são: Brasil, Uruguai, Argentina e Paraguai (Figura 2). Possui formato levemente oval e o eixo principal segundo a direção N-S (Milani, 1997). Ela é datada de cerca de 400 milhões de anos, período entre o Ordoviciano Superior até o Cretáceo Superior.

A Bacia tem um preenchimento vulcano-sedimentar com uma espessura inferida de 7 mil metros no seu depocentro, que coincide com a região da calha do Rio Paraná (Milani, 1997). Milani (1997), considera que dentro da Bacia do Paraná existem seis unidades alostratigráficas de segunda ordem (supersequências), e são elas, da mais antiga para a mais nova: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru, em que três delas correspondem a ciclos transgressivos-regressivos paleozoicos e as outras são pacotes sedimentares continentais mesozóicos que tem associação com rochas ígneas (Milani & Ramos, 1998).

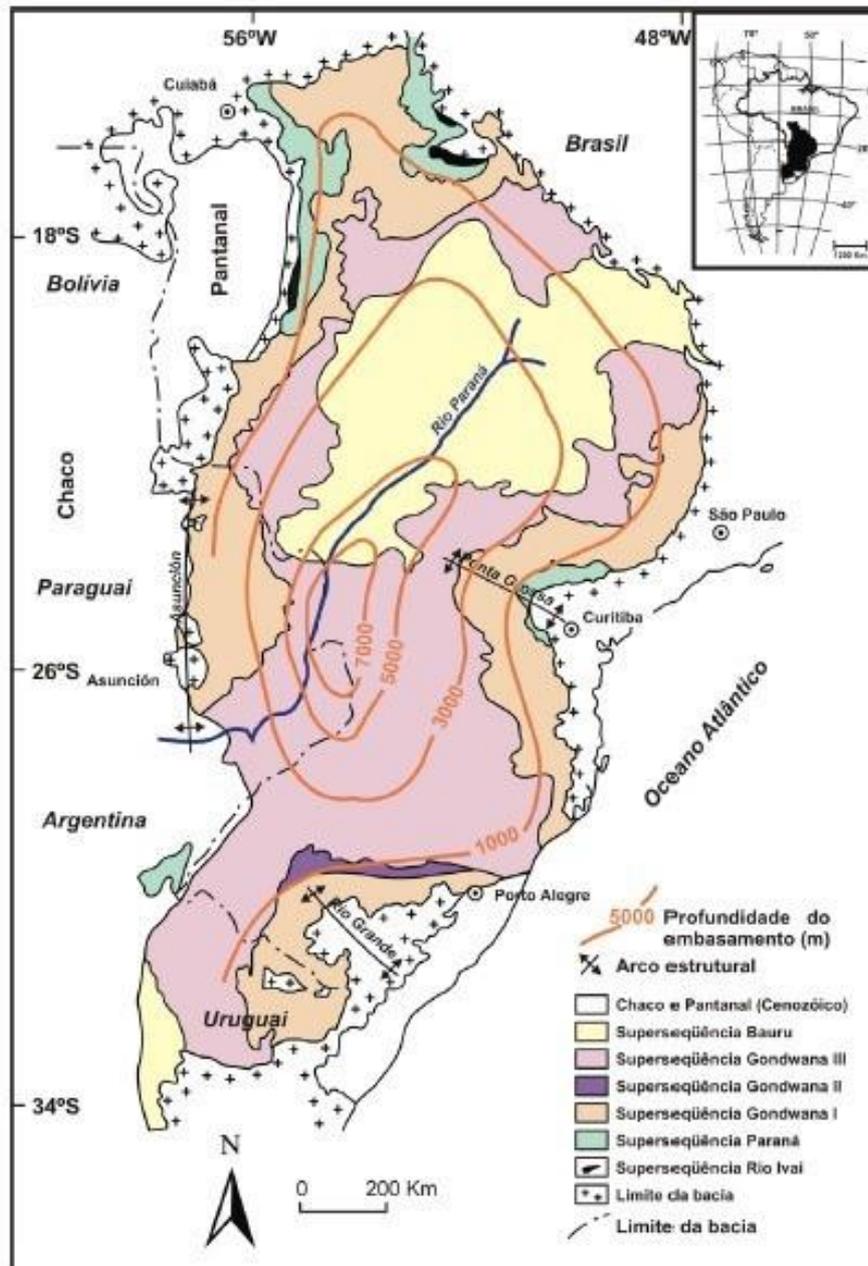


Figura 2. Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná detalhando as Supersequências e as principais estruturas da Bacia. (modif. Milani, 1997).

A seguir serão descritas as unidades estratigráficas da Formação Botucatu e Formação Serra Geral, cujo entendimento é essencial para a descrição do contexto geológico da área escolhida para a pesquisa, pois a região do DMSJ apresenta feições de interação entre lava e sedimento, conforme descritas por Michelin (2014), Michelin et al. (2016) e Michelin et al. (2021). Essas formações compreendem a supersequência Gondwana III e serão apresentadas a seguir.

2.1.2. Formação Botucatu

A supersequência Gondwana III corresponde a um ambiente desértico dominado por dunas formando pacotes de arenitos eólicos (Fm. Botucatu) (Heemann, 2005). A Formação Botucatu, segundo Heemann (2005), é composta por arenitos bimodais, que variam de médios a finos, regionalmente podendo ser grossos e conglomeráticos, com grãos bem selecionados e arredondados a subarredondados. Além disso, o autor afirma que essa Formação constitui um pacote arenoso expressivo, com camadas espessas que apresentam geometria tabular ou lenticular. O contato basal dessa unidade é discordante com os depósitos areno-pelíticos da Formação Rio do Rastro e o contato superior é concordante e/ou intradigitado com os derrames da Formação Serra Geral (Michelin, 2014).

Como descrito por Michelin (2014), onde os arenitos da Formação Botucatu entram em contato com os derrames da Formação Serra Geral (Figura 3), podem ser observadas interações entre os sedimentos arenosos e lavas. Diques de arenitos e brechas caracterizam os contatos que as lavas, de temperaturas variadas – tanto elevadas e em processo de resfriamento, quanto as já cristalizadas – têm com os sedimentos e acabam gerando registros importantes sobre o ambiente local, já que algumas das feições citadas estão em contato com a água, que é um fator importante para se entender a gênese do mineral de ágata.

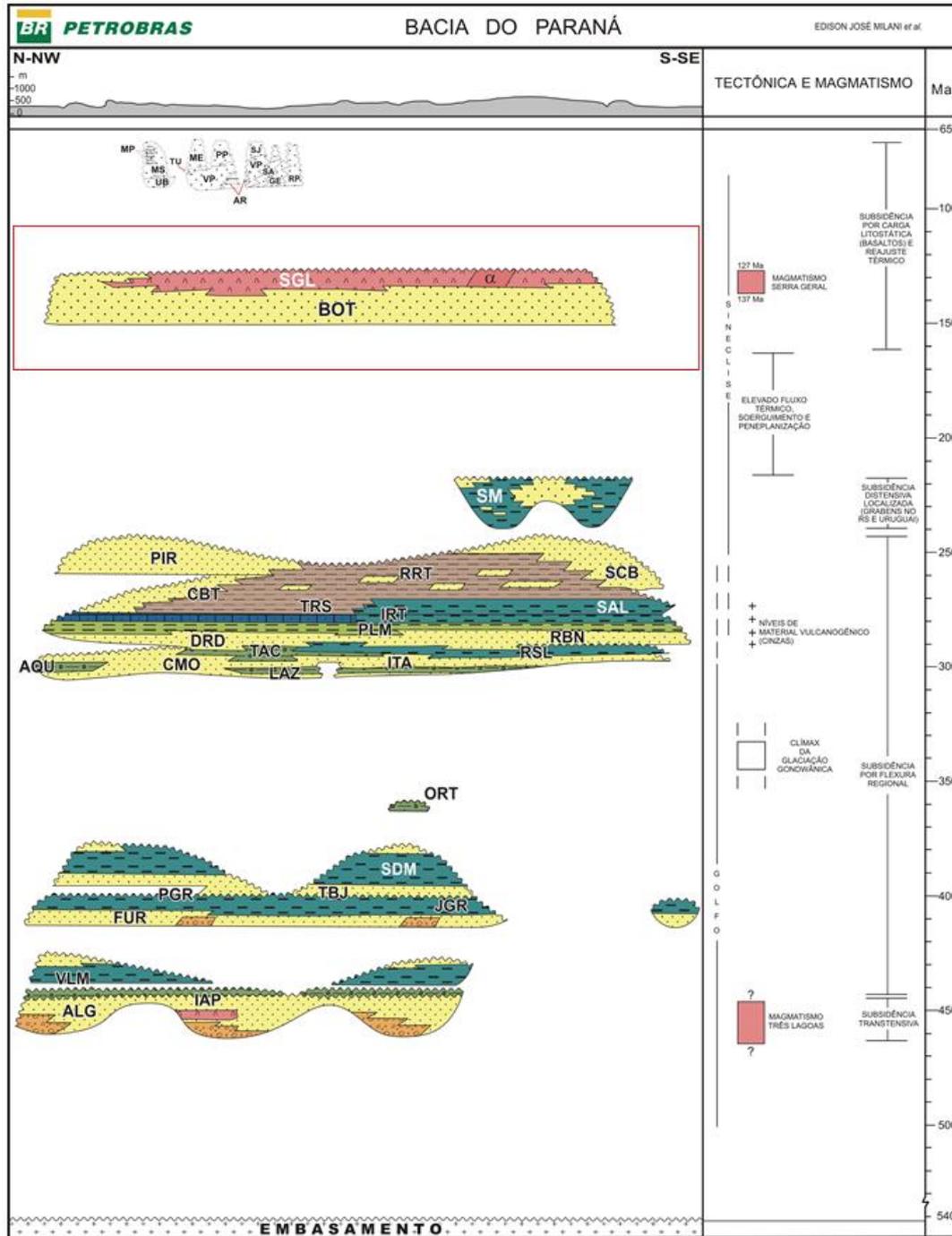


Figura 3. Coluna estratigráfica proposta para a Bacia do Paraná destacando as formações Botucatu e Serra Geral (Supersequência Gondwana III indicada pelo quadro em vermelho), unidades de interesse nesse trabalho. Modificada de Milani *et al.* (2007).

2.1.3. Formação Serra Geral

As rochas vulcânicas são chamadas de Formação Serra Geral no Brasil (Frank et al., 2009), e elas possuem uma espessura máxima de 1.500 m, onde predominam basaltos toleíticos, associados a riolitos e riodacitos além de rochas intrusivas (Michelin, 2007). Além disso, essa Formação apresenta uma feição alongada na direção nordeste-sudeste com 1.700 km de extensão e 900 km na direção leste-oeste (Figura 4).

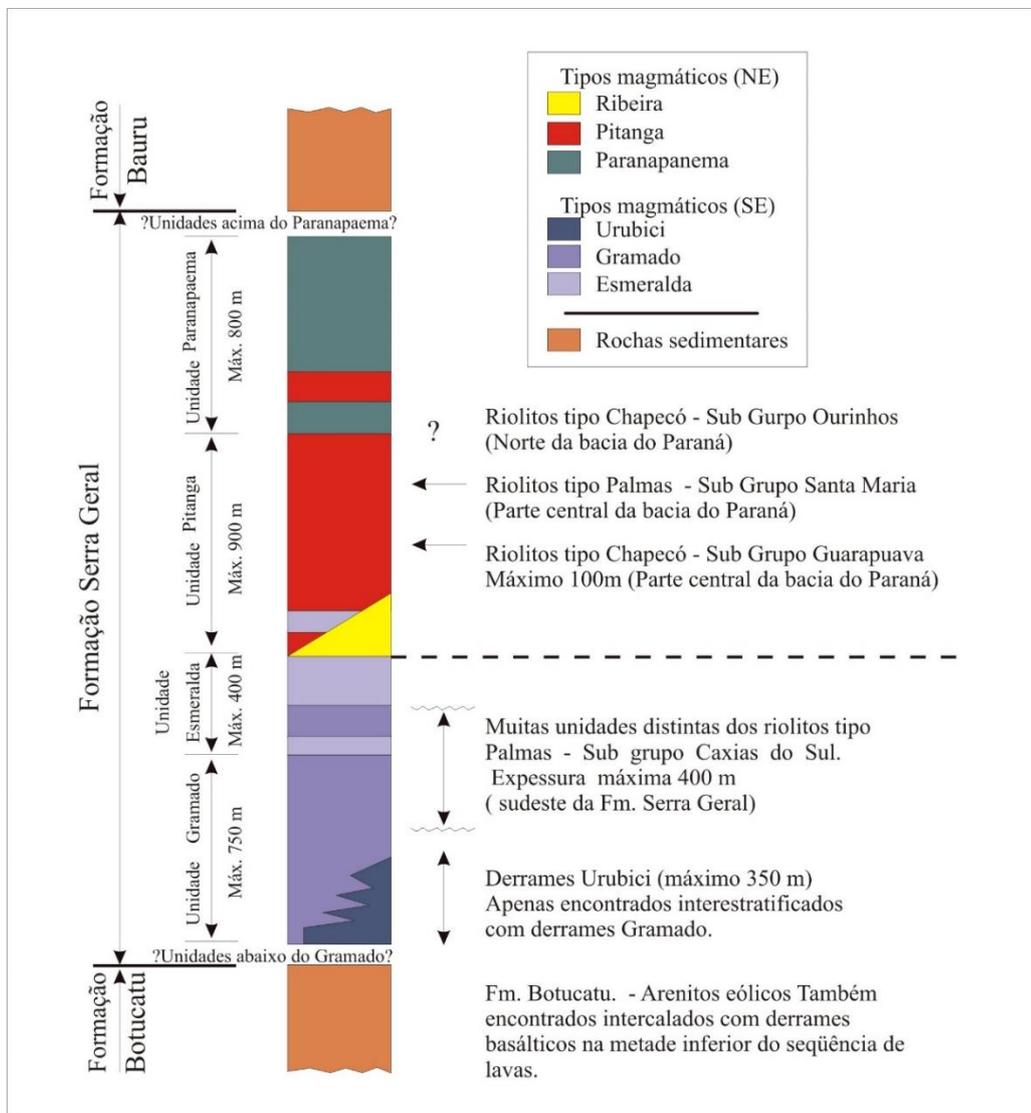


Figura 4. Coluna estratigráfica dos tipos químicos das rochas vulcânicas da Fm. Serra Geral

(Peate et al. 1992).

Segundo Bellieni et al. (1984) e Paete et al. (1992), os basaltos da Bacia do Paraná podem ser divididos em dois grandes grupos de acordo com o seu teor de TiO_2 :

- **LtiB (*Low Ti-Basalts*)**: com teores de TiO_2 menor ou igual a 2% e predominantemente presentes na área sul da Bacia (SPB= Southern Paraná Basalts), incluem as Fácies Gramado, Esmeralda e Ribeira;
- **HtiB (*High Ti-Basalts*)**: apresentando teores de TiO_2 maior ou igual a 2% e localizados majoritariamente na parte norte da Bacia (NPB= Northern Paraná Basalts), incluem as Fácies Ubirici, Pitanga e Parapanema.

Bellieni et al. (1984) afirma que os basaltos da Bacia do Paraná podem ser considerados majoritariamente como afíricos a subafíricos e contendo até 5% de volume de fenocristais. Esses fenocristais ou microfenocristais são compostos por augita, plagioclásio, pigeonita, Ti-magnetita e esporadicamente, olivinas completamente alteradas. Na base dessa Formação, encontra-se derrames de composição básica, incluindo basaltos e basaltos-andesíticos com afinidade toleítica, já no topo os derrames tendem a ser mais ácidos, sendo compostos por riocitos e riolitos.

Um componente importante que ocorre em alguns derrames das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral é o vidro vulcânico. Alguns estudos, como Staudigel et al. (2008), Grosch et al. (2015), Bergmann et al. (2017), apontam que a presença do vidro é relevante para a liberação de nutrientes. A seguir serão apresentados alguns fatores que são preponderantes para o entendimento da ocorrência do vidro no âmbito dessa pesquisa.

2.1.3.1 Vidro vulcânico

O vidro vulcânico é um material que é formado a partir do rápido arrefecimento de um magma quando entra em contato com a superfície terrestre. Como esse resfriamento se dá muito rapidamente, não há tempo para que esse material crie uma estrutura cristalina complexa e organizada, tornando-se amorfo. A composição química do vidro vulcânico é baseada em função da composição do magma de que ele provém.

Em amostra de mão, o vidro vulcânico apresenta coloração preta, brilho e textura vítreas. Como esse material não possui rede cristalina organizada, em contato com a água, sofre o processo de hidratação. Segundo Staudigel et al. (2008) e Grosch et al. (2015), a hidratação inicial do vidro vulcânico gera uma fase amorfa de descoloração amarelo-marrom conhecida como palagonita em gel, que depois sofre uma transição completa para fibropalagonita birrefringente/ anisotrópica, que é mais colorida e mais alterada que a fase anterior, e que hospeda minerais de argila, zeólitas e hidróxidos de ferro.

Segundo Staudigel et al. (2008), o processo de palagonitização (Figura 5) está associado à produção síncrona de fases autigênicas que são o resultado da reação do vidro basáltico com a água do mar. O autor ainda afirma que com a continuidade da hidratação, a precipitação das fases autigênicas acontecem até que quase todos ou todos os poros estejam preenchidos, o que leva a uma obliteração eficaz da rocha contra a circulação de água no seu interior, e que as vezes, por conta desse processo, algum vidro residual pode ficar preservado ao longo de vários períodos geológicos.

Em relação aos remineralizadores, o vidro vulcânico pode vir a desempenhar um papel importante, já que rochas que possuem um maior teor de vidro, apresentam um diferencial de reatividade de solos, uma vez que, por o vidro vulcânico ser um material sem estrutura cristalina, ele se degrada com relativa rapidez em solos (Bergmann et al. 2017). É graças a essa rápida degradação que o vidro sofre, que ele pode ser considerado um importante aliado na utilização dos remineralizadores, pois quando depositado no solo, o vidro se degradará mais rapidamente por meio do intemperismo, e isso fará com que esse material libere seus nutrientes no substrato, causando então, o processo de fertilização agrícola.

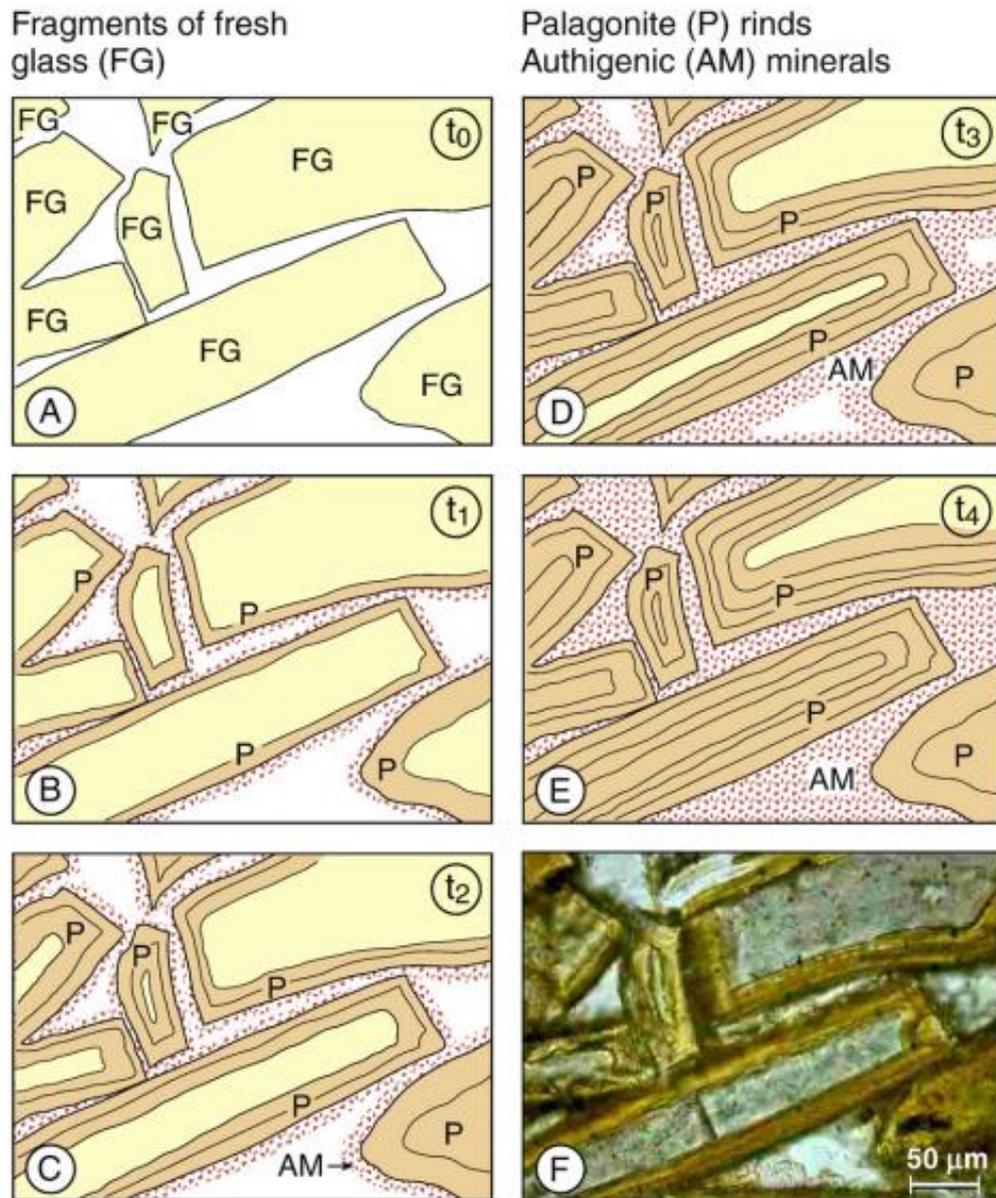


Figura 5. Alteração abiótica do vidro. Os esboços ilustram a progressão da alteração abiótica de vidro fresco para vidro completamente alterado em quatro etapas de tempo. T0 (A) é o vidro fresco inalterado (FG), e t1 para t4 (B-E) mostram a progressão das zonas anulares da palagonita, alterando o vidro até que apenas o núcleo de um grão de vidro seja deixado em t4. À medida que o vidro é cada vez mais hidratado e alterado, minerais secundários precipitam no espaço dos poros, eventualmente selando a rocha. A microfotografia de seção delgada no painel F é de um hialoclasita subglacial islandês e é equivalente ao esboço para t2. (Retirado de Staudigem et al. 2008).

2.1.4. Ágata e o Distrito Mineiro do Salto do Jacuí

No estado do Rio Grande do Sul existe uma grande variedade de materiais gemológicos em diferentes contextos geológicos e que se apresentam em depósitos minerais significativos. Segundo Santos et al. (1998), desde a metade do século XIX, a ametista e a ágata são as principais gemas exploradas no estado e esses minerais preenchem cavidades de diferentes tamanhos de rochas vulcânicas da Bacia do Paraná, que são denominadas como Formação Serra Geral. Michelin (2014) descreve que esses depósitos de ágata ocorrem no Derrame Jacuí, que é caracterizado por ser um derrame basáltico de afinidade toleítica, e que é composto por uma matriz vítrea hipohialina e por glomeropórfiros de plagioclásio, minerais opacos e clinopiroxênio, com textura vesículo-amigdaloidal.

Heemann (1997) descreve que os depósitos de ágata da região do DMSJ encontram-se num intervalo altimétrico de 200 a 260 m, inseridos em um único derrame portador (P), e que esses geodos possuem forma predominantemente semi-esférica, com base plana, e as vezes é possível observar geodos esféricos, alongados ou irregulares. Ainda segundo este autor, os geodos da região são preenchidos por uma paragênese silícea, que é composta por calcedônia, ágata, quartzo incolor e ônix (Figura 6).

Os principais depósitos de ágata estão localizados na região central do RS, denominado Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (Santos et al. 1998), e outros municípios produtores são Quaraí, Santana do Livramento, Soledade, Fontoura Xavier, Progresso, Frederico Westphalen, Rodeio Bonito, Cristal do sul, Iraí, Ametista do sul, Planalto e David Canabarro (Branco & Gil, 2000). A ágata é caracterizada por ser uma variedade de calcedônia bandada e um dos principais polimorfos da sílica. O principal tipo de ágata encontrado na região do DMSJ é a “umbu”.

A ágata “umbu” tem um grande valor comercial, já que ela aceita tingimento mais facilmente do que os outros tipos de ágata. A mudança de cor da ágata é possível devido microporosidade e sua resistência ao calor e aos ácidos (Michelin, 2014). Esse tingimento varia de intensidade de acordo com a quantidade de microporos existentes na ágata em questão e, o valor comercial não sofre distinção entra as ágatas tingidas e os naturais. Segundo Silva et al. (2007), o processo de tingimento das peças de ágata foi desenvolvido pelos alemães no século XIX, e passou a ser utilizado no Rio Grande do Sul no século XX. As ágatas são imersas em uma solução que contém íons metálicos ou açúcar, que, após impregnarem os seus poros, são

submetidas a uma reação química que tem a finalidade de convertê-los em um composto colorido e insolúvel (Knecht, 1957).

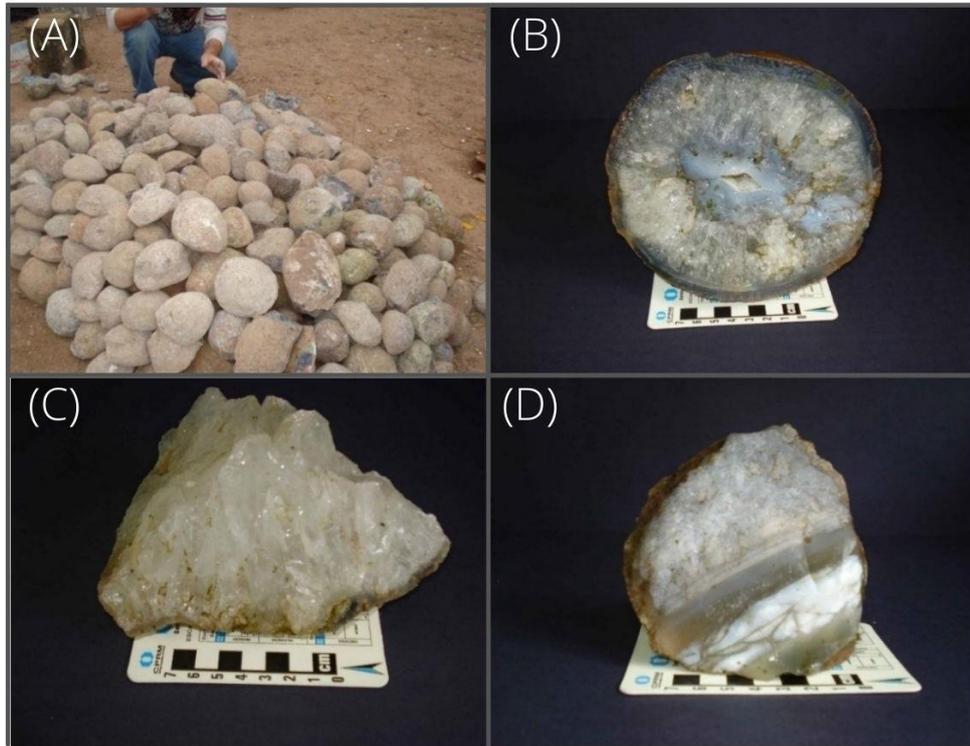


Figura 6. Exemplos de geodos de ágata extraídos do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí. (A) Aspecto de campo. (B, C, D) Diferentes preenchimentos e formas dos geodos.

Na região do DMSJ é feita a extração de ágata a céu aberto por meio de dois tipos de lavras, que são descritas por Heemann (1997):

- 1) Lavra semimecanizada:** nesse tipo são utilizados tratores que variam de médio a grande porte, que fazem cortes entre 50 e 60 m de altura nos flancos dos morros. Quando atingida a zona produtora de ágata, é iniciada a coleta dos geodos, onde os “catadores” deslocam-se a frente da lâmina do trator, identificando e selecionando os geodos. Os “catadores” também são postos atrás do trator e na

ponta do aterro onde é despejado o estéril, para recolher geodos que não foram encontrados nas fases anteriores.

- 2) **Garimpagem:** ocorre com os garimpeiros atuando junto ao talude produzido pelo corte da lavra semimecanizada, onde cavam túneis com espaçamento de 2 a 3 m, 1 a 2 m de largura e 40 m de extensão média. Essa garimpagem é feita em coxilhas e/ou banhados onde o minério aflora próximo a superfície. Esse tipo de lavra a céu aberto é executado nos locais onde a água está a pequenas profundidades (2 a 3 m) e a topografia não permite a utilização de tratores de esteira para remover o estéril.

A lavra do tipo semimecanizada é mais utilizada para locais em que a rocha se encontra em um menor grau de alteração, por isso o uso de máquinas se torna imprescindível. Já a lavra do tipo garimpagem é feita quando a alteração das rochas é muito elevada, não sendo necessário então o uso de maquinário para executar o trabalho.

No entorno da região do DMSJ encontram-se inúmeras áreas agrícolas, incluindo uma das maiores zonas produtora de soja do estado, além disso, segundo o site da Embrapa, na safra de 2020/01 o Brasil foi o país que mais produziu soja do mundo. Com isso, destaca-se a importância dos remineralizadores agrícolas para a região, visto que a utilização dessa técnica seria de grande valia para os agricultores locais. O uso da rochagem é benéfico, porém essa técnica é mais lucrativa em consumo local, pois a fabricação desse pó de rocha tem um custo ínfimo, o transporte dele até as lavouras é o que acarreta a elevação de preço. Logo, o método da rochagem é melhor empregado e rentável, quando a sua utilização e distribuição são feitas nas proximidades das mineradoras.

Outro fator importante, além da proximidade com a fonte produtora, é que o pó de rocha por conter características específicas da região em que foi retirado, se depois de pronto, esse produto for enviado para outro estado do Brasil, por exemplo, além de acarretar um custo elevado de transporte, esse remineralizador talvez não fizesse tanto efeito positivo no solo em que foi posto. Como a composição química e mineralógica dessa outra região é distinta da região da produção do pó, acarreta uma incompatibilidade do produto com o solo em que foi depositado, o que apesar de não causar nenhum dano ambiental ao local, também não causaria nenhum benefício

notável que fizesse valer a pena o investimento de produção e transporte até essa outra região do país.

2.2. Agrominerais e remineralizadores

A utilização de pó de rocha (também conhecidos como farinhas de rocha, remineralizadores ou agrominerais) é destinada sobretudo a rejuvenescer ou remineralizar solos empobrecidos ou degradados pelo uso inadequado (Theodoro & Almeida, 2013). Segundo o Decreto n° 4.954, de 14 de janeiro de 2004 (Brasil, 2004), a definição de remineralizador é:

“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.”

Os remineralizadores provindos do pó de rocha são conhecidos por disponibilizarem ao substrato os macronutrientes e micronutrientes necessários de maneira gradual e contínua. Pode-se dizer, portanto, que esse insumo (disponível em quase todo o território brasileiro) é um fertilizante inteligente, pois fornece somente a quantidade de nutrientes que as plantas necessitam (Theodoro & Almeida, 2013). Os autores também afirmam que outra vantagem do uso do pó de rocha é que não há riscos de contaminação da água e do solo devido ao excesso de disponibilidade de nutrientes, o que ocorre com as aplicações de NPK, já que nessa última, o potássio e o nitrogênio que as plantas não são capazes de absorver, acabam por ser lixiviados para os corpos hídricos; o fósforo por sua vez, fica retido nas argilas que são ricas em ferro e alumínio – comuns nos solos tropicais; e o nitrogênio liberado na forma de óxido nitroso, que é um gás poluente e que contribui para o efeito estufa.

O Decreto n°4.954, de 14 de janeiro de 2004 (Brasil, 2004), também determina a classificação e subdivisões de nutrientes. O Decreto afirma:

“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 (P₂O₅) e Óxido de Potássio (K₂O);

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.”

Wiedenhoeft (2006), em sua pesquisa, discorreu sobre a necessidade e problemas causados pela falta dos principais macronutrientes essenciais às plantas, os NPK's. Ele diz que o nitrogênio (N) é o elemento mais frequentemente limitante de crescimento das plantas, já que compõem os aminoácidos e os ácidos nucleicos, além de ser essencial na estrutura da clorofila. A deficiência desse nutriente afeta primeiramente as folhas mais antigas, já que as plantas preferirão mandar os estoques de nitrogênio existentes para as estruturas foliares mais novas afim de continuar a crescer esses tecidos de forma saudável. O fósforo (P), por sua vez, também é um elemento limitante, principalmente em locais com solos tropicais ou em solos muito intemperizados, onde esse elemento se dissipa com muita facilidade. A fonte principal do fósforo que conhecemos vem do desgaste dos solos e minerais da crosta terrestre, e geralmente este fósforo está disponível em forma de fosfato, que é um ânion não ligável pela CTA (capacidade de troca aniônica), logo esse nutriente é facilmente lixiviado do solo em que se encontra. Por fim, o potássio (K), que está envolvido em toda dinâmica da membrana celular vegetal e também é facilmente perdido do solo, já que normalmente ele está alocado nas plantas e em outros organismos, e quando esses morrem, o potássio rapidamente penetra o solo, e caso outros organismos não o reabsorvam, ele acaba sendo lixiviado e perdido, deixando aquele solo deficiente nesse macronutriente.

Em geral, os solos agrícolas de clima temperado são novos (10³ a 10⁴ anos) e muito férteis, enquanto os solos tropicais são antigos (10⁵ a 10⁷ anos) e muito pobres em nutrientes (Martins et al., 2014). Ainda segundo Martins op. cit. (2014), os solos agrícolas tropicais são o resultado de um longo processo da ação química do intemperismo, e nesses solos, os minerais do grupo da caulinita, dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio são os elementos mais

comuns, resultando em uma baixa CTC (capacidade de troca catiônica) e em características físico-químicas eletropositivas ao solo, o que acarreta a diminuição da eficiência do fluxo de nutrientes nos estágios de cultura.

Agrominerais são materiais geológicos de ocorrência natural de formas não processadas e processadas que podem ser usadas em sistemas de produção de culturas para melhorar a produtividade do solo (Van Straaten, 2002). Também segundo o autor, o termo agromineral inclui rochas fornecedoras de nutrientes de ocorrência natural e mineral, como sais de nitrogênio e potássio, rochas fosfáticas, rochas silicáticas e outros tipos de rochas provedoras de nutrientes, além de incluir os corretivos de solo, abrangendo o calcário agrícola e a dolomita. Jones (1998) afirma que, existem elementos que podem ser considerados tóxicos às plantas caso sejam encontrados em grandes quantidades no solo, podendo-se citar os micronutrientes essenciais – como o boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn).

2.3. Formação, fertilidade e desgaste do solo agrícola

O Rio Grande do Sul é um estado que apresenta uma grande variedade de tipos de solos, e no Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (Figura 7), o tipo de solo predominante é o latossolo, mas também se encontra argissolos na região. A classificação, segundo Santos et al. (2018), dos três principais tipos de solos encontrados no estado é:

- 1) **Argissolos:** são definidos por serem constituídos de material mineral que apresentam como características diferenciais a presença de horizonte B textural (Bt) de argila de baixa atividade ou de alta atividade desde que esteja conjugada com saturação por bases baixa ou com caráter alumínico. São solos forte a moderadamente ácidos, com predominância de caulinitas e normalmente apresentam coloração que varia entre avermelhado e amarelado.
- 2) **Chernossolos:** englobam os solos que são formados por material mineral e seu diferencial é possuir uma alta saturação por bases e horizonte A chernozêmico sobrejacente a horizonte Bt ou B incipiente, ambos com argilas de alta atividade.

São moderadamente ácidos a muito alcalinos e possuem uma alta capacidade de troca catiônica.

- 3) **Latossolos:** são solos constituídos por material mineral, com horizonte B latossólico exatamente abaixo de qualquer tipo de horizontes diagnósticos superficiais, com exceção ao hístico. São muito intemperizados, geralmente muito profundos e fortemente ácidos, além de terem uma baixa saturação por bases e possuírem uma baixa capacidade de troca catiônica da fração argilosa.

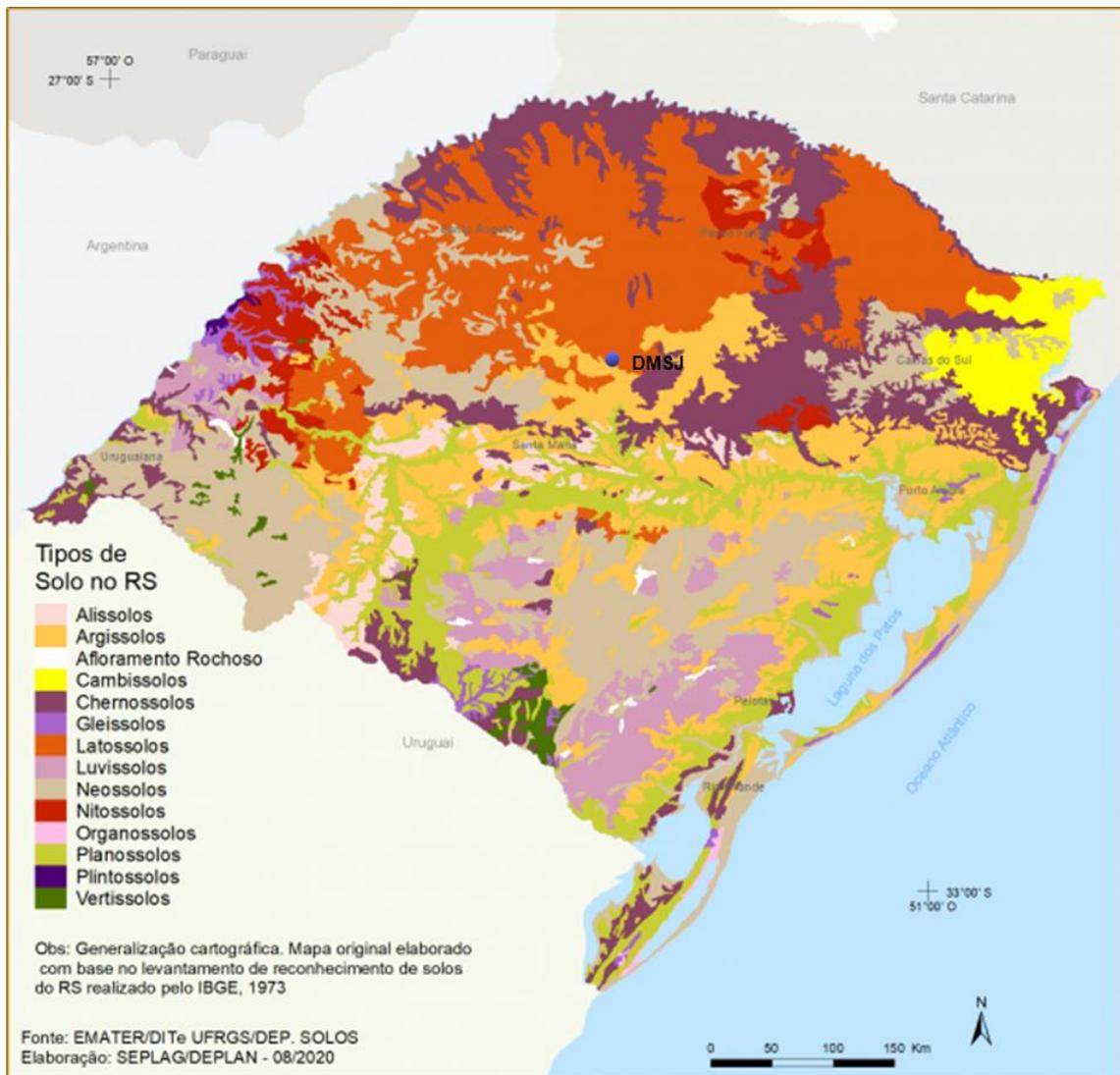


Figura 7. Mapa de solos do Rio Grande do Sul. Modificado de Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul. Extraído de EMATER, 2021.

O solo, principal meio para o crescimento das plantas, é uma camada de material biologicamente ativo, resultante de transformações complexas que envolvem: o intemperismo de rochas e minerais, a ciclagem de nutrientes e a produção e decomposição de biomassa (Lopes & Guilherme, 2008). Para se ter um bom desenvolvimento agrícola de uma determinada região, a qualidade do solo em questão deve ser analisada, visto que quanto mais saudável o solo é, ou seja, apresenta boa quantidade de macro e micronutrientes, melhor se dará o plantio das culturas desejadas. É importante frisar que nem todo solo agrícola fértil é um solo produtivo, já que a fertilidade pode estar relacionada a questões naturais ou antrópicas, e algumas vezes, o solo pode ser naturalmente fértil e se tornar infértil devido ao seu manejo inadequado.

Solo produtivo é um solo fértil, ou seja, que contém os nutrientes essenciais em quantidades adequadas e balanceadas para o normal crescimento e desenvolvimento das plantas cultivadas e que apresenta ainda boas características físicas e biológicas, está livre de elementos tóxicos e encontra-se em uma zona com fatores climáticos favoráveis (Lopes & Guilherme, 2008).

A questão antrópica em relação a infertilidade do solo é de importante discussão, pois como atualmente necessitamos de um grande volume de colheitas anuais para suprir o mercado consumidor global, a preocupação com o cuidado do solo entre safras não é tão evidente, e por conta disso acaba-se desgastando-o mais do que ele realmente pode aguentar, logo causando a sua infertilidade. Estimativas diversas neste sentido revelam que o déficit anual médio de nutrientes no Brasil encontra-se entre 25 e 35 kg ha⁻¹ de N+ P₂O₅+ K₂ por hectare, ou seja, o estoque de nutrientes do solo está sendo esgotado ano após ano (Lopes & Guilherme, 2008).

Para que as raízes possam crescer e os nutrientes dos minerais possam ser desprendidos e armazenados para a fácil disponibilidade das raízes, a natureza da início e continuidade aos importantes processos de formação do solo, a começar pelo intemperismo (Lepsch, 2002). O intemperismo influencia na formação dos solos, vulgo pedogênese, pois as rochas que antes estavam em equilíbrio no ambiente que se formaram, quando expostas à superfície terrestre, geram um desequilíbrio na sua composição química e física, já que a rocha passa a sofrer com a ação das chuvas, do sol e da formação de organismos sobre ela. Logo, o intemperismo, segundo Lepsch (2002) é o fenômeno responsável pela formação do material semiconsolidado que dará início à formação do solo.

2.4. Problemas ambientais e socioeconômicos dos fertilizantes

A agricultura praticada atualmente está sobrecarregada, pois cada dia mais precisamos que a produção alimentar seja maior para atender tanto a necessidade de consumo de alimentos para a população, como de ração para toda a pecuária. Tendo isso em vista, deve ser levado em consideração o fato de que o solo usado para plantio é desgastado ao extremo, já que a produção não pode parar. Sendo assim, o solo acaba diminuindo a sua produtividade e muitas vezes se torna infértil, e para que não ocorra a baixa na produtividade, são utilizados, em larga escala, os fertilizantes solúveis, conhecidos como “NPK”. Eles têm grande valor agrônômico, pois liberam os nutrientes necessários para o solo, de maneira rápida, fazendo com que a produtividade não decaia. Os demais macros e micronutrientes essenciais, apesar da importância biológica, não tem expressão econômica na indústria de fertilizantes, nem valorização comercial significativas por serem usados em quantidade muito pequenas (Dias & Fernandes, 2006).

Há, porém, o fator econômico que está em pauta quando o assunto é fertilizantes solúveis, já que o Brasil é dependente tanto da importação de insumos para fabricação nacional de fertilizantes, como da importação pronta dos mesmos, visto que o país não consegue suprir a sua própria demanda por fertilizantes. Essa questão acarreta um grande problema financeiro para o Brasil, já que certos produtos, como enxofre, matérias-primas nitrogenadas e cloreto de potássio, têm alta dependência das importações, e necessariamente são adquiridas mesmo que os preços internacionais aumentem acima da expectativa, pois são insubstituíveis (Saab & Paula, 2008).

Segundo Brasilagro (2020), em 2019, o Brasil atingiu um número recorde, com 31 milhões de toneladas de fertilizantes importados, o que acarretou para o país um gasto de US\$ 9 bilhões. Apesar do altíssimo valor gasto, em relação ao volume de produtos importados, houve um recuo no valor gasto em relação ao ano anterior, já que o preço dos fertilizantes no mercado internacional estava em queda.

Uma dependência alta e significativa de fertilizantes para a produção de safras sustentáveis aumenta as preocupações ambientais, pois as questões de contaminação do solo agrícola se tornam muito importantes (Khan et al., 2018). Os solos contêm naturalmente metais pesados, como cádmio (Cd), mercúrio (Hg), arsênio (As), cromo (Cr), chumbo (Pb), etc, mas a

aplicação excessiva de fertilizantes agrava a situação ao diminuir o pH do solo, o que facilita a disponibilidade de metais pesados (Khan et al., 2018). Sendo assim, com o uso indiscriminado de fertilizantes solúveis, que contam com elementos potencialmente tóxicos na sua composição, faz com que haja uma grande contaminação do solo por esses elementos e conseqüentemente das plantas que se encontram nesses locais, o que gera, no fim do processo agrícola, alimentos potencialmente tóxicos a saúde tanto dos seres humanos, quanto dos animais que serão alimentados com essas culturas.

Além disso, como o solo não consegue absorver todos esses nutrientes que são depositados pelos NPK, eles acabam sendo lixiviados para corpos hídricos locais, acarretando também a contaminação de águas que seriam próprias para o consumo humano. Sendo assim, a utilização do pó de rocha como remineralizante acaba se tornando um processo agrícola necessário, já que esse pó não causa efeitos degradantes na natureza e ainda assim disponibiliza os nutrientes necessários para que as plantas se desenvolvam de maneira adequada e saudável.

O país é um grande consumidor de potássio, especialmente na forma de cloreto de potássio (KCl), que é um dos insumos básicos na produção de fertilizantes agropecuários. Para isso, o Brasil chega a importar cerca de 90% de todo o potássio que é utilizado, vindos principalmente de países como o Canadá, Alemanha, Rússia, Israel e Bielorrússia (Oliveira, 2005).

Com a aplicação de pós de rocha como alternativa sustentável aos fertilizantes químicos, seria possível diminuir a dependência dessa importação de insumos bases para a produção dos NPK. Porém, para se utilizar as rochas moídas, tem de se ter em conta a concentração química das rochas de origem, o grau de eficiência e a solubilidade delas, além de que existe o fator operacional, que torna o uso dos pós de rocha um pouco complicados, pois as quantidades que precisam ser adicionadas nos solos – principalmente os pobres em potássio, são muito elevadas, logo é importante o estudo prévio dessas rochas para saber se elas apresentam uma eficiência gradual, que garantirá por um bom tempo o suprimento de potássio necessário para as plantas nos cultivos subsequentes (Oliveira, 2005; Oliveira et al. 2006; Moreira et al. 2006).

Segundo o site Instituto Brasil Orgânico, existem apenas dezessete locais no Brasil que produzem e comercializam remineralizadores que estão devidamente registrados no Ministério da Agricultura (Figura 8). Com esse mapa, nota-se que ainda os remineralizadores não estão totalmente difundidos pelo país, uma vez que o Brasil tem um grande potencial para usufruir dessa técnica agrícola. Com o avançar dos estudos sobre os diferentes tipos de rochas existentes no país, espera-se que mais localidades passem a produzir e vender os remineralizadores, visto que essa técnica é a melhor visão de um futuro sustentável e rentável que pode-se ter atualmente em relação aos fertilizantes agrícolas.



Figura 8. Mapa de remineralizadores no Brasil. Extraído de Instituto Brasil Orgânico, 2021.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se dados da literatura já publicados, assim como dados inéditos. Esta etapa da monografia compreende o estudo detalhado e aprofundado da literatura pré-existente acerca dos remineralizadores e da exploração de ágata da área escolhida para estudo. Devido a atual situação sanitária enfrentada com a pandemia da COVID-19, a saída de campo não pode ser realizada. Essa pesquisa foi toda baseada em amostras previamente colhidas e em análises feitas em anos anteriores, por Michelin (2007) e Heemann (1997) e foram utilizadas 12 amostras no total.

3.1. Etapa de laboratório

O pós-campo reúne as descrições macroscópicas e microscópicas das amostras selecionadas. Além disso, também conta com a compilação de dados pré-existent sobre a mineralogia e composição química dos basaltos e dacitos e a comparação com os dados obtidos pela análise das amostras em questão e a posterior conferência à Instrução Normativa n° 5 (MAPA).

Nesta etapa estão descritos todos os procedimentos que foram utilizados na análise das amostras, sendo eles: preparação de lâminas petrográficas, petrografia, difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e microscopia de eletrônica de varredura (MEV).

3.1.1. Preparação de lâminas petrográficas

A preparação das lâminas petrográficas, que foram utilizadas nessa pesquisa, já haviam sido feitas em anos anteriores por Michelin (2007) e Heemann (1997) no Laboratório de Laminação do Instituto de Geociências da UFRGS. Foram feitas 12 lâminas ao todo.

Para que a confecção das lâminas seja feita com excelência, é preciso seguir alguns passos durante o processo que segundo Chaplin (1998), Rocha Filho et al. (2018) e Gamalho (2018) são:

- 1) Primeiramente, deve-se posicionar a amostra de rocha de maneira firme e segura na braçadeira da máquina de corte. Em seguida, se realiza o primeiro corte na amostra, respeitando a região selecionada e com no máximo 1cm de espessura. Logo, retira-se da máquina e identifica-se a amostra com um código próprio, escrito à mão, com uma caneta permanente;
- 2) A amostra é cortada nas mesmas dimensões do vidro. Depois disso, é preciso que seja feito o polimento de ambas as fácies para que não fique nenhuma marca resultante da máquina de corte e, conseqüentemente, não gere distorções quando observados no microscópio. O polimento é feito, primeiramente na parte da rocha, com um abrasivo de granulometria mais grosseira que serve para fazer um desgaste maior na amostra e em seguida com um abrasivo de granulometria fina para um desgaste mais tênue. Já a parte do vidro só recebe polimento com o abrasivo de granulometria fina.
- 3) Após o polimento, deve-se fazer a limpeza tanto na lâmina rochosa, como do vidro, com álcool e água e sabão de pH neutro, afim de eliminar os resíduos de abrasivos e gordura dos dedos. Depois, é feita a colagem da amostra no vidro e deixa-se secar o material numa estufa, por cerca de quatro horas.
- 4) Quando seca, a amostra passa por um novo polimento a fim de deixar a lâmina final com a espessura ideal de 0,003 mm (3 μ m), e para isso se utiliza quatro lixas de polimento: de 320, 600, 1500 e 4000 *mesh*. Depois disso, a lâmina petrográfica finalmente estará pronta para uso.

3.1.2. Petrografia

A petrografia das amostras, que foi realizada em anos anteriores por Michelin (2007) e Heemann (1997) no Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da UFRGS, utilizou-se da microscopia ótica no microscópio ZEISS Axio M2, que possui luz polarizada e natural e conta com lentes objetivas de aumento x10, x20 e x40. A técnica da petrografia, tem aqui, um papel importante, pois é por meio dela que caracteriza-se microscopicamente a textura da rocha, a sua mineralogia, os minerais acessórios e as alterações sofridas. A Instrução Normativa n° 5 (MAPA,2016) estabelece critérios que devem ser seguidos para que as rochas sejam consideradas remineralizadores, e entre esses critérios, destaca-se aqui a porcentagem de sílica livre, já que esse documento afirma que as rochas não podem apresentar um teor superior a 25% de SiO₂ na sua composição, e para a determinação desse percentual é que se utilizou a técnica da petrografia, além do DRX.

3.1.3. Difração de raios-X (DRX)

O método da difração de raios-X é utilizado para se determinar a composição mineralógica da rocha total e dos solos. Essas análises foram obtidas, pelo Laboratório de Difractometria de Raios-X do CPGq do Instituto de Geociências da UFRGS.

Para que seja feita a identificação dos minerais, as amostras devem ser submetidas a análises, que inicialmente indicam, por meio de picos nos difratogramas, a intensidade da difração dos raios-X e as distâncias interplanares. Como cada substância cristalina possui um valor específico de distância interplanar, é fácil de se distinguir cada um deles graças ao pico que ele produzirá no difratograma final. A Lei de Bragg é conhecida por expressar a condição para que ocorra a difração dos raios-X, é dada pela equação:

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

Onde:

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda dos raios-X;

d = distância interplanar do cristal;

θ = ângulo de incidência dos raios-X.

No início do processo, uma fonte emite raios-x que são incididos na amostra, e em seguida, são difratados. Quando difratados, esses raios atingem um detector, em que seu movimento de 2X é seguido pela rotação X da amostra, gerando um ângulo de reflexão e um ângulo de incidência que serão semelhantes a metade do ângulo de difração. Um contador marca a intensidade em que o feixe difratado o atinge. Por fim, gera-se um difratograma com todos os picos assinalados, que posteriormente poderão ser comparados aos catalogados no banco de dados pdf (*powder diffraction file*).

3.1.4. Fluorescência de raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X (FRX) é um método que serve para determinar a composição química das rochas e a presença de elementos maiores. Esse método tem grande valia nessa pesquisa, visto que duas das exigências impostas pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016) é a porcentagem máxima da soma das bases (CaO, MgO e K₂O) e de óxidos de potássio (K₂O) que podem estar presentes nas rochas para que essas sejam consideradas remineralizadores, e com esse método é possível determinar esses fatores.

A análise por fluorescência de raios-X é um método analítico e quantitativo que se baseia na medida das intensidades dos raios-X emitidos pelos elementos constituintes da amostra, quando excitados por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de

partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X (Melo Júnior, 2007).

Nascimento Filho (1999) diz que a FRX pode ser dividida em três fases: (a) excitação dos elementos constituintes da amostra; (b) dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra; (c) detecção dos raios-X. O mesmo autor ainda afirma que as análises podem ser feitas por três diferentes espectrômetros, sendo eles o espectrômetro por dispersão de energia total (TXRF), espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e espectrômetro por dispersão de energia (EDXRF). Nessa pesquisa foi utilizado o do tipo EDXRF, e ele é caracterizado por empregar um detector de alta resolução, que é capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios-X (Nascimento Filho, 1999). Essas 12 análises foram feitas no ACME lab Unidade Canadá.

3.1.5. Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

O método de análise do ICP-MS é utilizado para se fazer a determinação dos elementos potencialmente tóxicos que pode haver nas rochas analisadas. Como um dos requisitos da Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016) é a quantidade máxima de elementos potencialmente tóxicos (EPT) - sendo eles o arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb), em partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb) que a rocha pode conter, esse método se faz necessário para que seja feita essa medição.

Thomas (2008) afirma que a técnica de ICP-MS é, atualmente, a que mais cresce, visto que ela consegue determinar de maneira rápida multielementos no nível ultratraço. Existem também outras técnicas de espectrometria, como a absorção por chama (FAA), automização eletrotécnica (ETA) e a emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), Thomas (2008), confirma que a técnica de ICP-MS ainda é a mais vantajosa, já que essa possui uma característica multielementar, velocidade de análise, limite de detecção muito baixos e uma boa capacidade de detecção isotópica.

A descrição do funcionamento do ICP-MS feita por Thomas (2008) diz que: a amostra, que geralmente se encontra na forma líquida, é posta num sistema de introdução de amostra, que se entende por um nebulizador e uma câmara de pulverização. Essa amostra segue na forma de aerossol, passando por um injetor de amostra localizado na base do plasma e por uma zona

de aquecimento da tocha do plasma. Dentro dessa zona de aquecimento, a amostra é seca, vaporizada, atomizada e ionizada. Durante o tempo de percurso, a amostra é transformada de um aerossol líquido em partículas sólidas e depois, em gás. Quando atinge a zona analítica do plasma, com uma temperatura aproximada de 6000-7000 K, a amostra passa a existir como átomos e íons em seu estado fundamental, o que representa a composição elementar da amostra. Nessa técnica, o Argônio (Ar) é o elemento que compõem o plasma, pois a energia disponível num plasma desse elemento é suficientemente forte para ionizar praticamente todos os elementos da tabela periódica, além disso, para que o ICP-MS faça a detecção dos elementos ultratraços, é necessário que haja a geração transporte e detecção de um número expressivo de íons carregados positivamente. Estas 12 análises foram feitas no ACME lab Unidade Canadá.

3.1.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura, em conjunto com a difração de raios-X (DRX), são de grande importância para se determinar a composição química dos argilominerais presentes nas rochas vulcânicas. Para o MEV, foram selecionadas amostras milimétricas de rochas vulcânicas da Fm. Serra Geral.

O MEV é um ótimo método pois ele gera uma imagem, em tons de cinza, com aumento que pode chegar a 300.000 vezes e pode ser usado para quando se quer ter uma maior certeza de um ponto específico dentro da amostra. Duarte et al. (2003) discorrem sobre esse método e dizem que a imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo, e que essa imagem representa, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE- *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE- *backscattering electrons*) que são emitidos pelo material analisado. Os mesmos autores ainda afirmam que a imagem de SE gera detalhes da superfície ionizada do material, em tons cinzentos, e as imagens BSE são obtidas pela emissão de elétrons retroespalhados e que demonstram as diferenças composicionais na região ionizada do mineral. Quando os minerais não são condutores de energia elétrica, eles devem ser primeiramente metalizados, para que se possa realizar essa análise.

Ainda segundo Duarte et al. (2003), existe um sistema chamado EDS (Energy Dispersive System), que pode ser acoplado ao MEV e que possibilita a determinação da composição semiquantitativa e qualitativa das amostras, a contar da emissão de raios-X característicos. Para essa detecção, o limite é na ordem de 1%, podendo variar com as especificações utilizadas e o tempo de contagem, por exemplo. Duarte et al. (2003) ressalta que as vantagens de se utilizar o EDS em conjunto com o MEV é que se gera perfis e mapas químicos que possibilitam o estudo da zonação de gemas, além de que se gera resultados de maneira rápida e fácil, já que para essa análise, pode-se utilizar lâminas ou até mesmo pedaços rochosos que estejam em um tamanho diminuto, podendo ser em estado bruto ou lapidados. Os dados de MEV, para as 12 amostras, foram obtidos na PUC-RS e no ITT FOSSIL da Unisinos.

4. RESULTADOS

Neste capítulo será apresentado a descrição dos dados para as rochas vulcânicas do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí, com o objetivo de fazer a caracterização mineralógica e química, a fim de determinar o impacto do uso desses pós de rocha no substrato.

4.1. Petrografia

As rochas basálticas e dacíticas da região estudada apresentam uma textura hipocristalina, com granulação muito fina (<0,2 mm) à fina (0,9 mm), matriz predominantemente vítrea e são compostas basicamente de plagioclásio, clinopiroxênio e opacos. É característico dessas rochas a ocorrência de glomeropórfiros de microfenocristais de plagioclásio, clinopiroxênio e opacos, com uma média de comprimento de 0,25mm. Os plagioclásios não apresentam orientação preferencial dos grãos.

Os microfenocristais de plagioclásio (labradorita e andesina) são subédricos à tabulares, variando entre 0,1mm e 0,5mm, apresentam maclas polissintéticas bem desenvolvidas e constam algumas feições de hidrólise, assim como os cristais de clinopiroxênio, que ao

sofrerem com os processos de alterações, faz com que sua coloração varie em tons de marrom à verde. Esses microfenocristais apresentam bordas parcialmente arredondadas e corroídas. Nas amostras, é possível identificar fenocristais de plagioclásio maiores, podendo chegar a 2mm. Já o clinopiroxênio, normalmente se apresenta em tamanhos diminutos e dispersos na matriz.

Os minerais opacos (magnetita e ilmenita) variam de euédricos à anédricos, são muito abundantes na matriz e sua granulometria normalmente não excede os 0,05 mm, com exceção de alguns fenocristais que possuem um tamanho maior comparada aos outros cristais da matriz, podendo chegar a cerca de 2 mm. Em alguns pontos, é possível notar que o vidro vulcânico sofreu o processo de devitrificação, dando origem a estruturas do tipo esferulíticas. Há também a presença de agregados radiais de minerais de calcedônia. Esses agregados estão localizados próximos à grãos de quartzo, e ambas estruturas possuem tamanho maior quando comparados aos cristais existentes na amostra, chegando à cerca de 4 mm.

Há raramente a presença de vesículas que são preenchidas por calcedônia (ágata). Existem evidências de corrosão em alguns minerais de plagioclásio e, principalmente de clinopiroxênios, que indicam o processo de alteração hidrotermal sofrido pela rocha. Em uma amostra específica, a maioria dos opacos apresentavam halos de alteração ao seu redor, com uma coloração mais intensa, que varia entre amarelado e acastanhado. Nesta mesma amostra, os opacos ocupavam cerca de 60% da matriz rochosa. Em outra amostra, além dos halos de alteração em torno dos opacos, existem vários pontos da amostra completamente alterada, não sendo possível a identificação de minerais na área. Já a presença de minerais de quartzo é subordinada, não ultrapassando 20%.

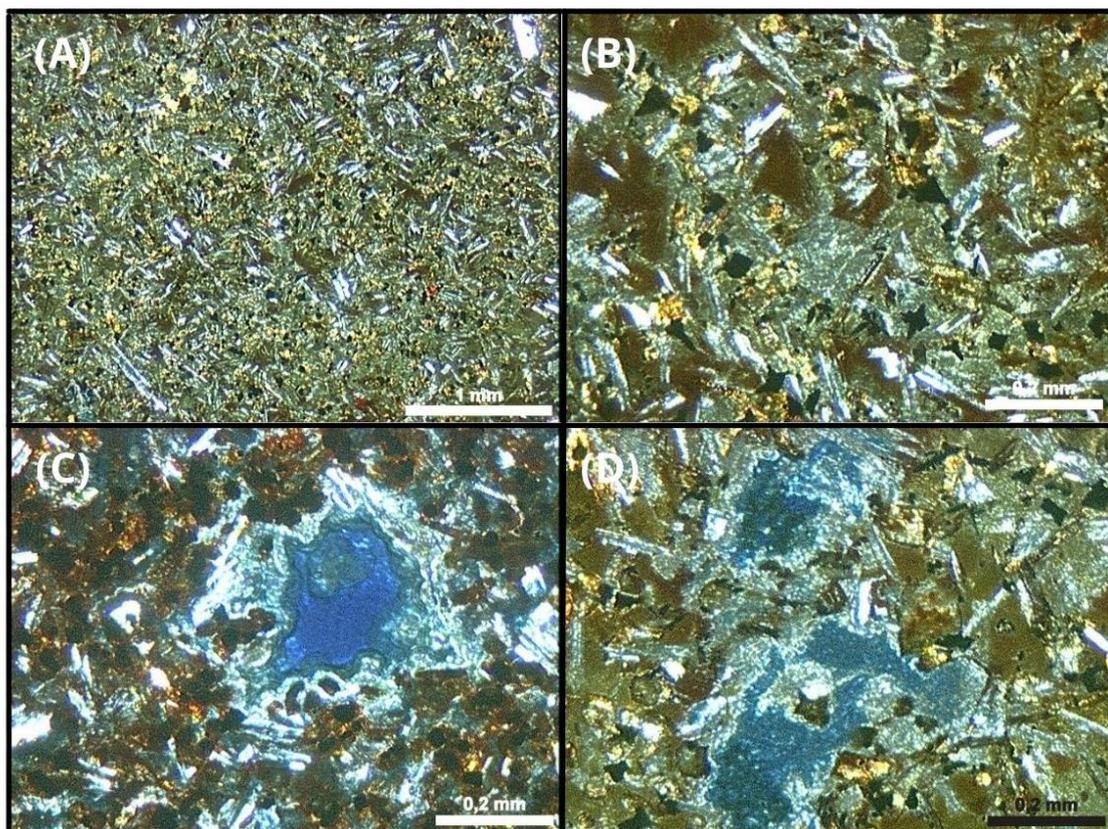


Figura 9- Fotomicrografias das rochas do DMSJ. (A) Textura hipocrystalina com fenocristais de plagioclásio e minerais opacos numa matriz fina de piroxênios, também é possível notar o princípio da mesóstase da matriz vítrea a polarizadores cruzados. (B) Presença de piroxênios alterados, e alteração da mesóstase vítrea que é marcada por feições mais escuras, de coloração amarronzadas e agregados de minerais opacos que podem ser ilitas, em polarizadores cruzados. (C) Vesícula vazia, bordada por polimorfos de sílica sendo eles opala e calcedônia, em polarizadores cruzados. (D) Presença de vesículas com formato mais alongado e também sem preenchimento, mas que possuem uma fina camada de polimorfos de sílica nas suas bordas. É possível notar a alteração da matriz vítrea e a presença de piroxênios muito alterados com coloração amarelada, em polarizadores cruzados.

4.2. Análises de difração de raios-X

As análises feitas pelo método de difração de raios-X (DRX) determinaram quais as fases minerais e os argilominerais presentes nas amostras selecionadas, tanto em relação à rocha total, quanto à fração argilosa ($> 2 \mu\text{m}$). No difratograma de rocha total foi possível observar a presença de montmorillonita e plagioclásio (Figura 10).

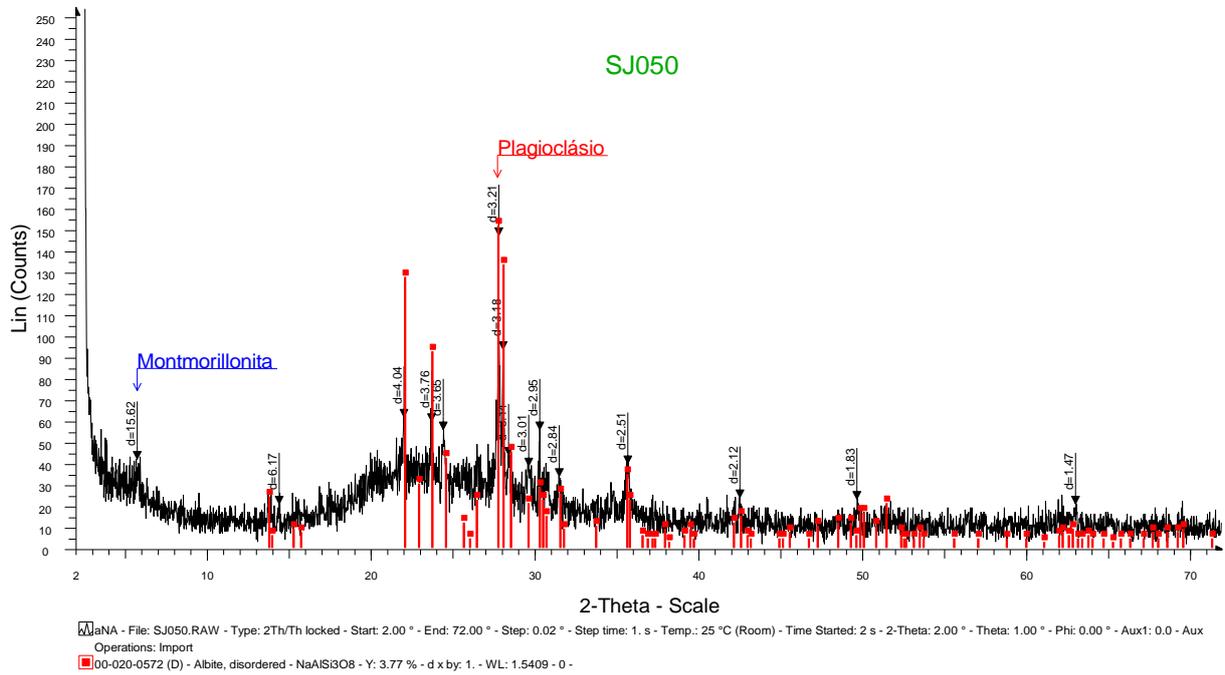


Figura 10. Difratoograma de raios-X de rocha total.

Já o difratograma da fração argilosa ($> 2\mu\text{m}$), em que se analisou as lâminas orientadas, calcinada e glicolada (Figura 11), identificou-se um grande pico de esmectita, além de picos menores de illita e caolinita.

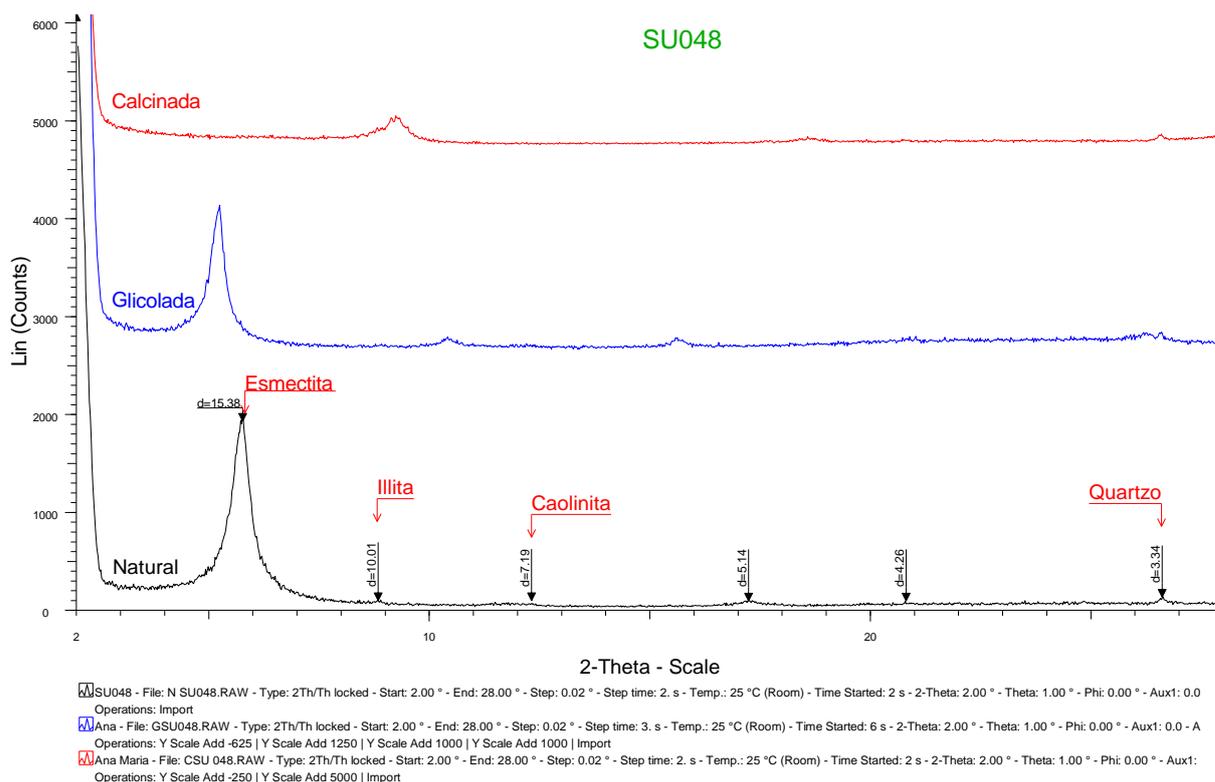


Figura 11. Difratoograma de raios-X da fração argilosa (> 2µm).

4.3. Análises químicas

As análises químicas dos elementos maiores e traços da rocha total, foram obtidas por meio de técnicas de fluorescência de raios-X (FRX) e espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). É por meio dessas análises que se obtêm os teores de CaO, MgO e K₂O, que são dados exigidos pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA,2016), que determina que a soma dessas bases deve ser igual ou superior a 9% em peso/peso, para que a rocha possa ser caracterizada como um remineralizador. Na Tabela 1 encontra-se as informações sobre a geoquímica da rocha total gerada por análise de FRX, comparando os dados adquiridos por Michelin (2007) e Heemann (1997), que fizeram seus trabalhos baseados na área do Salto do Jacuí.

| | Michelin, 2007 | | | | | | Heemann, 1997 | | | | | |
|------------------------------------|----------------|-------|--------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | B | B | B | D | D | D | B | B | B | D | D | D |
| | SJ044A | SJ043 | SJ044C | SJ050 | SJ054 | PT01C | 12K | 12I | 12G | 12P | 12O | 12M |
| SiO₂ | 50,88 | 52,98 | 50,60 | 67,60 | 69,13 | 65,38 | 54,88 | 54,63 | 54,32 | 66,30 | 65,23 | 66,37 |
| Al₂O₃ | 12,35 | 12,38 | 12,24 | 12,22 | 12,60 | 12,65 | 12,69 | 12,74 | 12,52 | 12,14 | 12,41 | 12,75 |
| Fe₂O₃ | 14,38 | 14,93 | 14,05 | 5,14 | 5,49 | 6,26 | 13,79 | 13,90 | 13,94 | 6,41 | 6,16 | 7,36 |
| MgO | 3,24 | 3,00 | 3,45 | 0,71 | 0,54 | 1,37 | 3,19 | 3,27 | 3,21 | 1,09 | 1,20 | 1,29 |
| CaO | 7,09 | 6,85 | 6,31 | 2,03 | 1,01 | 3,27 | 7,07 | 7,21 | 6,93 | 2,56 | 2,67 | 3,10 |
| Na₂O | 1,62 | 2,38 | 1,56 | 2,59 | 2,23 | 3,04 | 2,70 | 2,67 | 2,72 | 2,66 | 2,72 | 3,08 |
| K₂O | 1,53 | 1,76 | 1,62 | 3,69 | 5,31 | 3,01 | 1,98 | 2,14 | 2,15 | 4,40 | 4,97 | 3,93 |
| TiO₂ | 1,82 | 1,86 | 1,82 | 0,67 | 0,69 | 0,91 | 1,61 | 1,63 | 1,64 | 0,86 | 0,87 | 1,06 |
| P₂O₅ | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,19 | 0,21 | 0,25 | 0,29 | 0,29 | 0,31 | 0,27 | 0,27 | 0,28 |
| MnO | 0,16 | 0,18 | 0,12 | 0,08 | 0,09 | 0,09 | 0,16 | 0,18 | 0,18 | 0,08 | 0,12 | 0,06 |
| LOI | 6,40 | 2,10 | 7,60 | 4,90 | 2,50 | 3,60 | 0,75 | 0,62 | 0,77 | 1,23 | 1,35 | 1,70 |
| Bases | 11,86 | 11,61 | 11,38 | 6,43 | 6,86 | 7,65 | 12,24 | 12,62 | 12,29 | 8,05 | 8,84 | 8,32 |
| Soma | 99,67 | 99,67 | 99,64 | 99,81 | 99,78 | 99,82 | 99,11 | 99,29 | 98,70 | 97,99 | 97,97 | 100,98 |

Tabela 1. Análise quantitativa em porcentagem (%) das rochas da Fm. Serra Geral. Em vermelho, os óxidos requeridos pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016).

Extraído de Michelin (2007) e Heemann (1997). Legendas: B: basalto; D: dacito; LOI: perda ao fogo; SJ044A/SJ043/SJ044C/SJ050/SJ054/PT01C: análises de São Martinho da Serra (Michelin, 2007); 12K/12I/12G/12P/12O/12M: análises de Salto do Jacuí (Heemann, 1997).

Com o auxílio do diagrama TAS (Figura 12) (Le Bas et al. 1986) e com base nos dados na tabela anterior, é possível determinar a nomenclatura das rochas estudadas. Esse diagrama leva em consideração o valor de SiO_2 presente e a soma das bases Na_2O e K_2O , com isso, pode-se concluir que se tratam de rochas que variam de básicas à ácidas, incluindo então basaltos, andesito basálticos e dacitos.

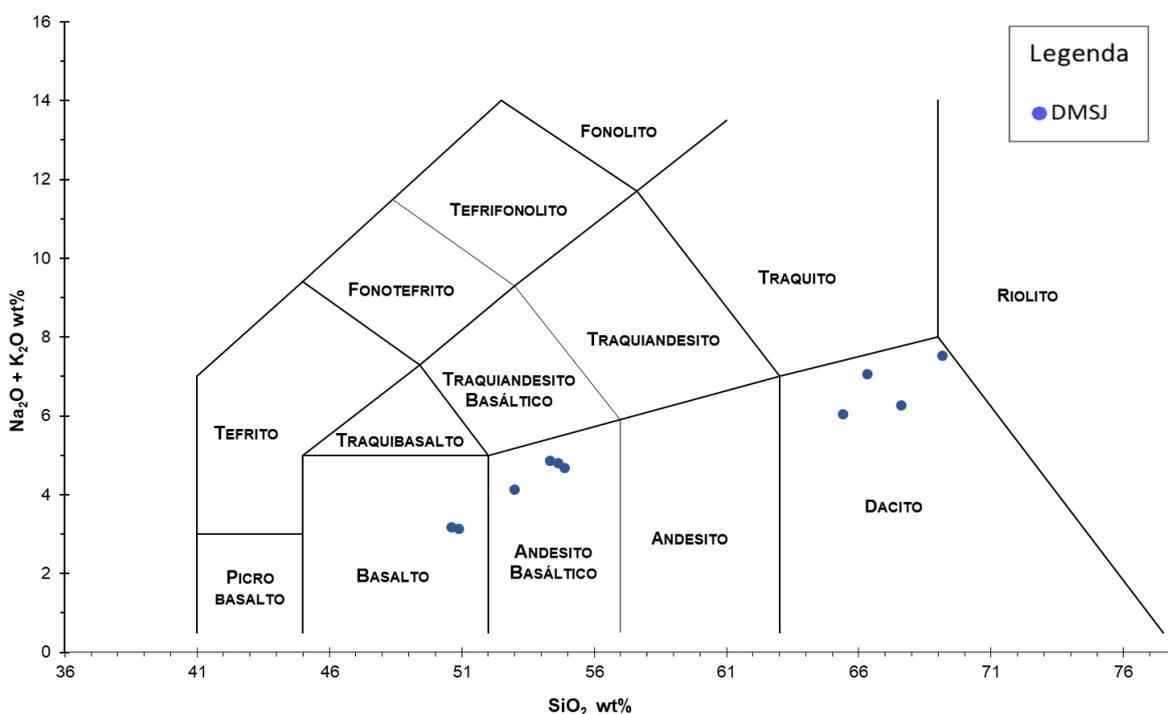


Figura 12. Diagrama TAS, proposto por Le Bas et al. (1986), das rochas vulcânicas do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí, evidenciando tratar-se de basaltos, basaltos andesíticos e dacitos.

Os diagramas binários abaixo (Figuras 13, 14 e 15) se referem as análises feitas dos elementos maiores (K_2O , MgO e CaO) e LOI (perda ao fogo), em relação à sílica (SiO_2). É interessante a comparação dos elementos maiores com a sílica porque, as rochas selecionadas para essas amostragens apresentam diferentes concentrações de sílica na sua composição, o que facilita a visualização nos diagramas. É notável a diferença entre os valores dos basaltos e dos dacitos em relação aos elementos maiores.

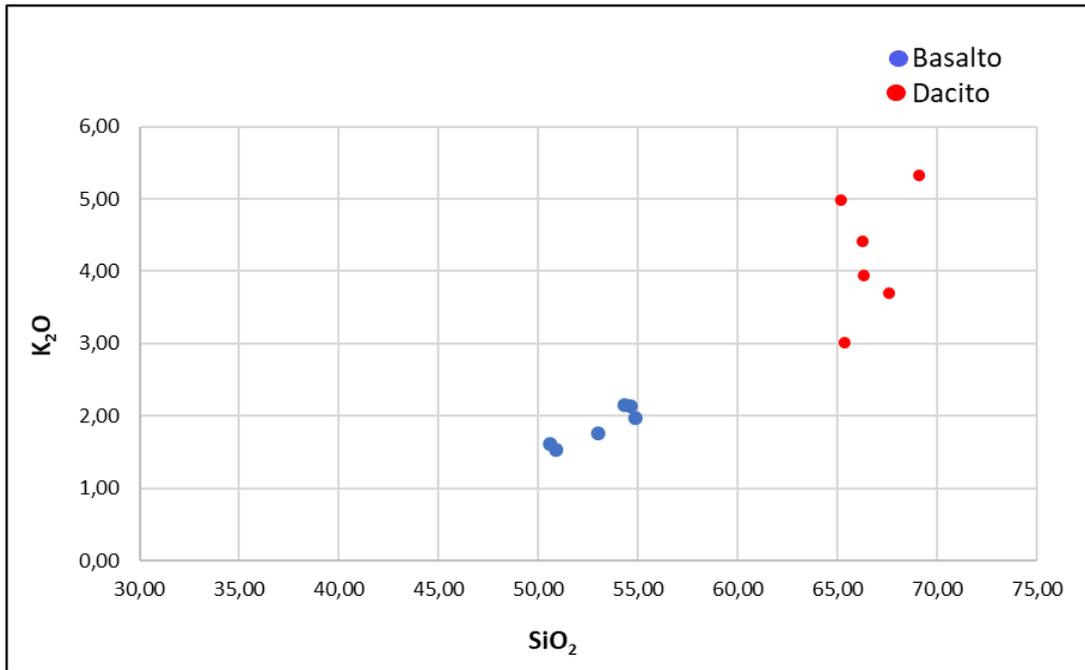


Figura 13. Diagrama binário com a relação entre SiO_2 (%) e K_2O (%).

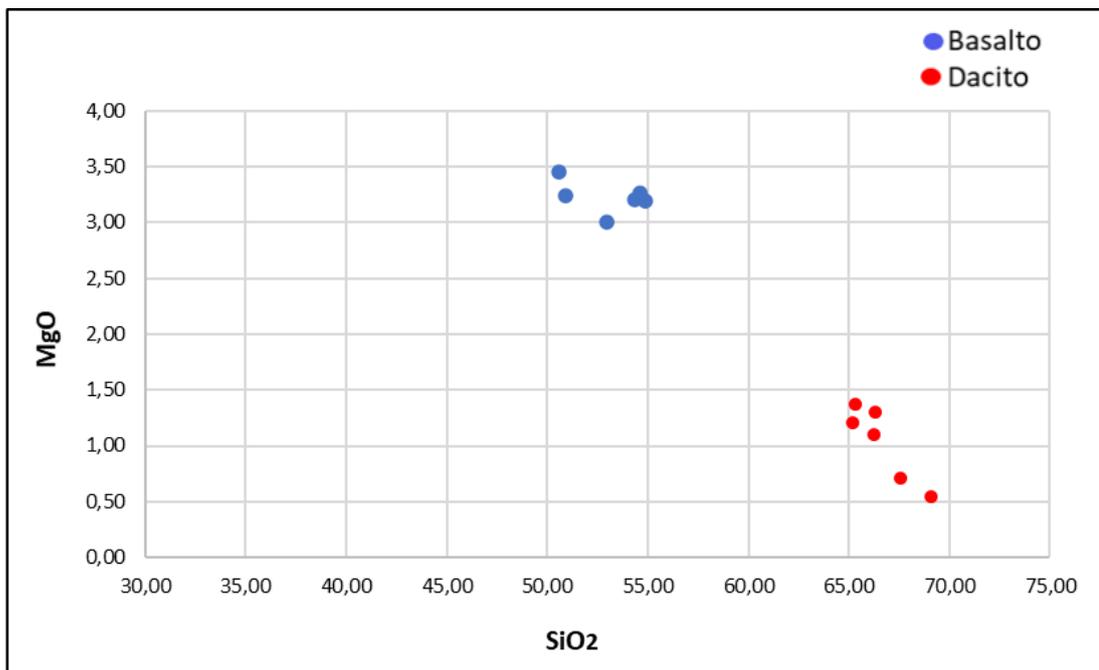


Figura 14. Diagrama binário com a relação entre SiO_2 (%) e MgO (%).

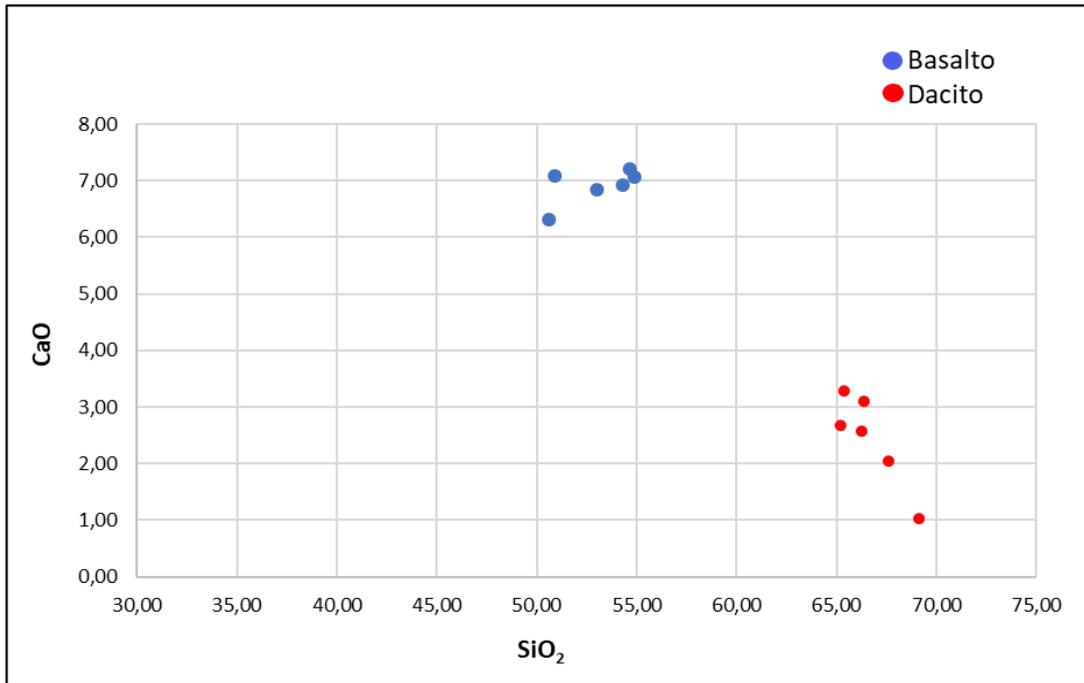


Figura 15- Diagrama binário com a relação entre SiO₂ (%) e CaO (%).

O LOI (Figura 16) pode ser utilizado para verificar como o processo de intemperismo afetou a rocha e indica o grau de alteração hidrotermal, que consequentemente aponta a formação de minerais argilosos. De acordo com o diagrama abaixo, pode-se observar que metade das amostras apresentaram valores elevados desse fator.

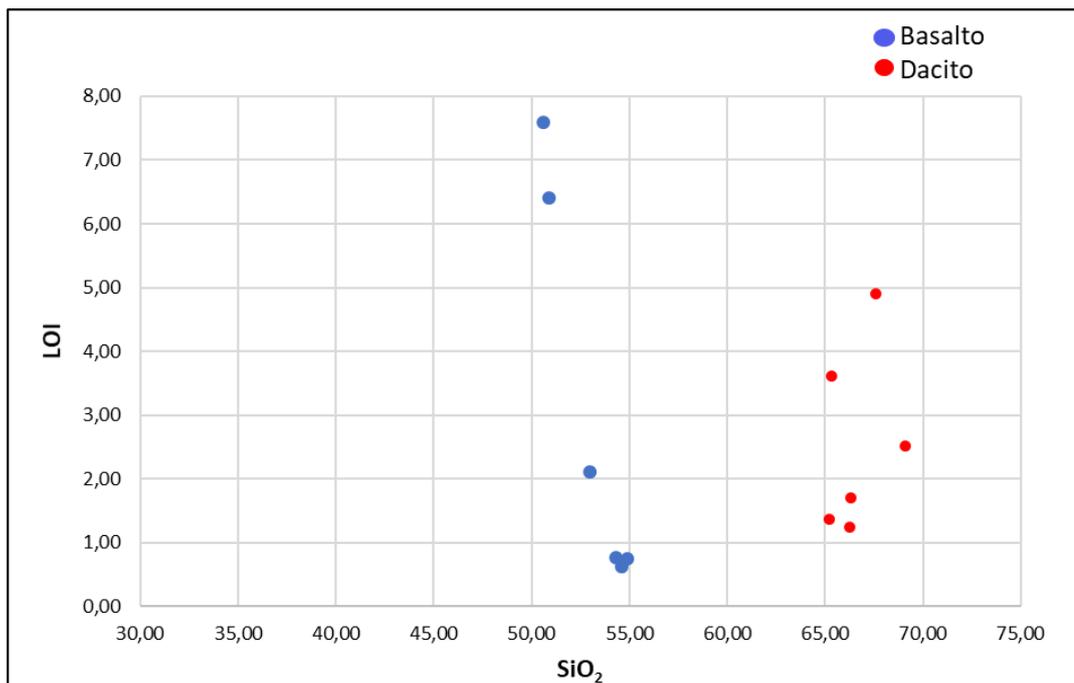


Figura 16. Diagrama binário com a relação entre SiO₂ (%) e LOI (%).

Na Tabela 2, estão os dados relativos à análise de ICP-MS, que ressalta a presença dos elementos potencialmente tóxicos (EPT), em ppm. A partir dos resultados explanados na Tabela 2, também pode-se verificar que em nenhuma amostra foi detectada a presença de mercúrio, e em apenas uma se identificou cádmio. O arsênio, apesar de constar em todas as amostras, teve valores muito variados, desde valores ínfimos até 28,00 ppm. O chumbo e o zinco também estão presente em todas as amostras, porém vale ressaltar que em algumas amostras de Heemann (1997), em especial a número 12K e a 12I, apresentaram valores muito elevados para esses elementos, logo, seria de interesse refazer a análise para essas amostras que apresentaram valores anômalos, para que se confirme se realmente essa rocha possui teores tão altos de chumbo e zinco, o que poderia indicar uma contaminação da amostra em questão.

| | Michelin, 2007 | | | | | | Heemann, 1997 | | | | | |
|-----------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | B | B | B | D | D | D | B | B | B | D | D | D |
| | SJ044A | SJ043 | SJ044C | SJ050 | SJ054 | PT01C | 12K | 12I | 12G | 12P | 12O | 12M |
| As | 0,50 | n.d | 0,60 | n.d | 4,40 | 1,20 | -5,00 | 17,00 | -5,00 | 14,00 | 28,00 | -5,00 |
| Ba | 563,00 | 468,00 | 656,00 | 650,00 | 709,00 | 515,00 | 340,00 | 305,00 | 437,00 | 599,00 | 585,00 | 555,00 |
| Cd | n.d | n.d | n.d | n.d | 0,20 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| Co | 42,30 | 45,70 | 41,70 | 4,60 | 4,90 | 11,30 | 41,10 | 42,70 | 40,90 | 12,10 | 12,10 | 14,60 |
| Cu | 115,30 | 113,50 | 107,00 | 12,50 | 20,50 | 33,80 | 171,00 | 212,00 | 197,00 | 52,00 | 62,00 | 76,00 |
| Hg | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| Mo | 0,40 | 0,90 | 0,50 | 0,60 | 1,80 | 0,30 | 0,90 | 2,40 | 1,30 | 1,60 | 1,10 | 1,40 |
| Pb | 9,70 | 3,20 | 8,60 | 1,90 | 4,00 | 3,10 | 8257,00 | 283,00 | 39,00 | 38,00 | 104,00 | 20,00 |
| Zn | 67,00 | 54,00 | 83,00 | 37,00 | 83,00 | 24,00 | 120,00 | 519,00 | 129,00 | 77,00 | 203,00 | 77,00 |

Tabela 2. Análise quantitativa de elementos traços (em ppm) das rochas do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí. Em vermelho, os elementos potencialmente tóxicos, cuja quantificação é exigida pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016). Extraído de Michelin (2007) e Heemann (1997). Legendas: B: basalto; D: dacito; SJ044A/SJ043/SJ044C/SJ050/SJ054/PT01C: análises do Salto do Jacuí (Michelin, 2007); 12K/12I/12G/12P/12O/12M: análises do Salto do Jacuí (Heemann, 1997).

4.4. Análise de microscopia eletrônica de varredura

Foram utilizados os feixes de elétrons secundários para a geração de imagens, e para as composições químicas, os feixes de raios-X de dispersão de energia (EDS). Os resultados a seguir referem-se a análises feitas em dacitos da região do DMSJ (Figuras 16, 17, 18, 19, 20 e 21).

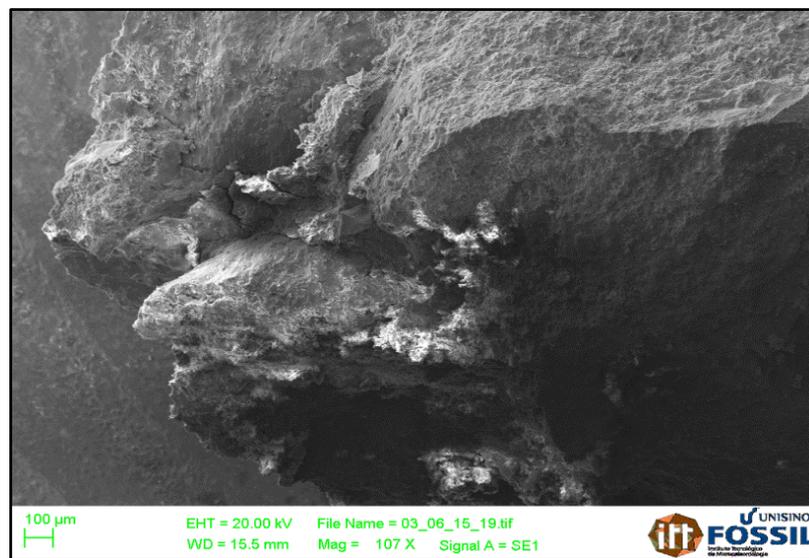


Figura 17. Dacito visto em MEV.

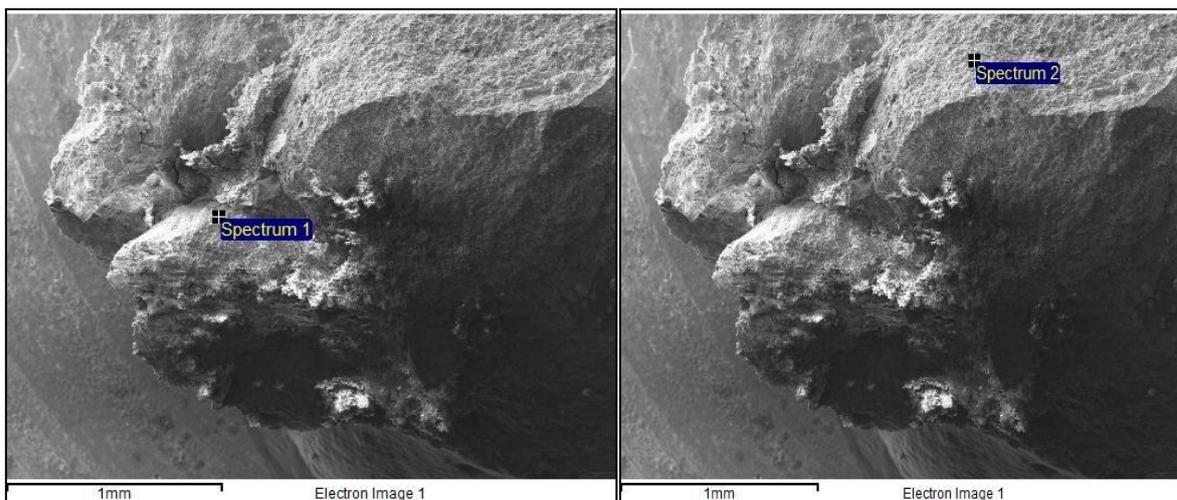


Figura 18. Espectros 1 e 2 analisados pelos feixes EDS.

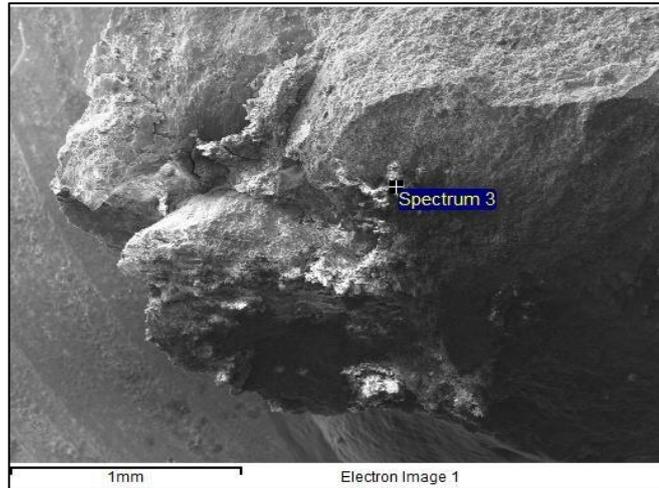


Figura 19. Espectro 3 analisado pelos feixes EDS.

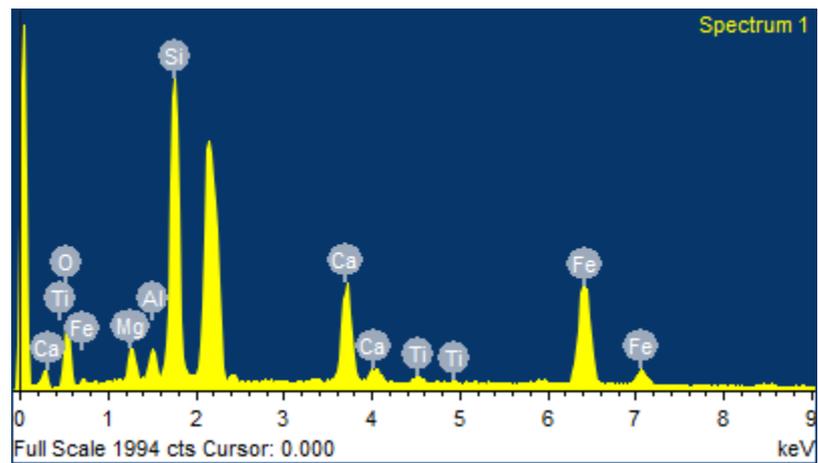


Figura 20. Energia absorvida pelo feixe de raios-X do espectro 1.

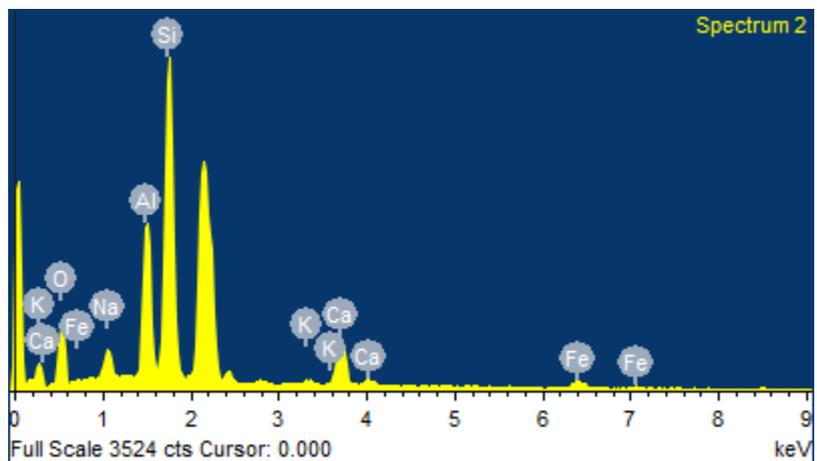


Figura 21. Energia absorvida pelo feixe de raios-X do espectro 2.

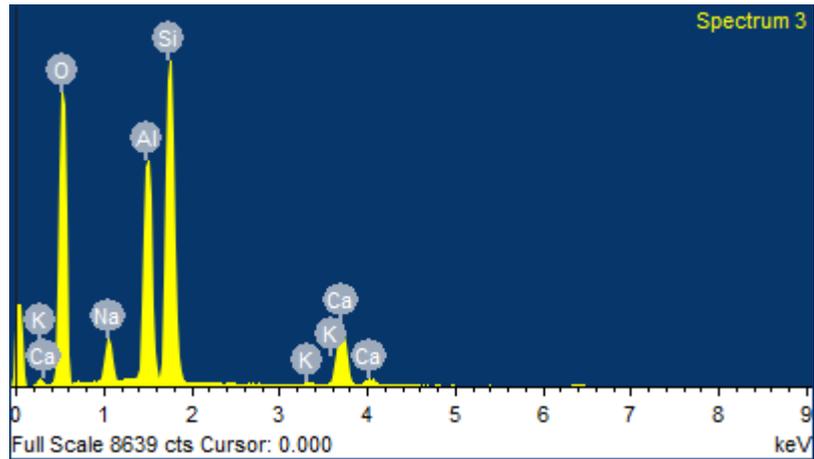


Figura 22. Energia absorvida pelo feixe de raios-X do espectro 3.

| Espectro 1 | Peso % | Atômico % |
|------------|--------|-----------|
| O K | 33,77 | 54,51 |
| Mg K | 3,14 | 3,33 |
| Al K | 2,25 | 2,15 |
| Si K | 21,76 | 20,01 |
| Ca K | 10,13 | 6,53 |
| Ti K | 1,14 | 0,62 |
| Fe K | 27,82 | 12,86 |
| Total | 100 | |

Tabela 3. Dados de EDS relativo ao espectro 1.

| Espectro 2 | Peso % | Atômico % |
|------------|--------|-----------|
| O K | 40,65 | 55,55 |
| Na K | 4,29 | 4,08 |
| Al K | 13,08 | 10,6 |
| Si K | 31,39 | 24,44 |
| K K | 0,59 | 0,33 |
| Ca K | 7,1 | 3,87 |
| Fe K | 2,89 | 1,13 |
| Total | 100 | |

Tabela 4. Dados de EDS relativo ao espectro 2.

| Espectro 3 | Peso % | Atômico % |
|-------------------|---------------|------------------|
| O K | 64,89 | 76,47 |
| Na K | 3,77 | 3,09 |
| Al K | 10,24 | 7,16 |
| Si K | 16,72 | 11,22 |
| K K | 0,19 | 0,9 |
| Ca K | 4,19 | 1,97 |
| Total | 100 | |

Tabela 5. Dados de EDS relativo ao espectro 3.

Segundo os resultados obtidos pelo MEV, foi possível determinar que as imagens dos espectros 1, 2 e 3 tratam de um possível mineral de caulinita com um halo de alteração argiloso, que pôde ser identificado através das diferenças composicionais resultantes do mapeamento químico. O mineral em questão possui cor esverdeada e formato arredondado.

5. DISCUSSÃO

Este capítulo tem por objetivo analisar os resultados compilados nesse trabalho e compará-los à Instrução Normativa nº 5 (MAPA,2016), que fornece o conjunto de requisitos que devem ser seguidos a fim de se classificar as rochas como possíveis remineralizadores agrícolas e, conseqüentemente, a possibilidade de comercialização dos mesmos.

Na região do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí, encontra-se um contexto de intercalação de derrames ácidos e básicos, da Fm. Serra Geral; também há a presença de armadilhas arenosas da Fm. Botucatu; e é possível a observação de interações entre lava e sedimentos. Segundo Juchem et al. (2007), o Rio Grande do Sul é um dos maiores produtores de ágata e ametista do mundo e, na região do município do Jacuí (região central do estado) concentra-se os principais depósitos de ágata.

Segundo Heemann (1997), a sequência vulcânica composta pelos derrames ácido e básicos que fazem parte da região do Salto do Jacuí, pode ser subdividida em sete unidades litoquímicas. Da base para o topo, são elas: 1) dacito inferior (DI); 2) basalto inferior (BI); 3) dacito semi-vítreo (DSV); 4) basalto portador (P); 5) dacito vesicular (DV); 6) dacito semi-vítreo superior (DSVS) e 7) dacito superior (DS). Heemann (1997) ainda afirma que as duas unidades litoquímicas básicas que ocorrem na região são o basalto inferior (BI) e o basalto portador (P). Além disso, em relação aos elementos maiores, o autor diz que as duas unidades apresentam os maiores teores para MgO, mas elas podem ser diferenciadas pois, o derrame portador (P) é enriquecido de Al_2O_3 e empobrecido em Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O e CaO , enquanto o basalto inferior (BI) apresenta um enriquecimento em Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO e MnO .

As amostras do DMSJ apresentam um grau de alteração elevado (Figura 23), o que altera a coloração dessas rochas para um marrom avermelhado e faz com que elas percam a coesão, tornando o processo de desagregação mais fácil de ocorrer. Segundo Michelin (2014), o processo de desagregação dessas rochas é um facilitador quanto à remoção dos geodos de ágata do local, já que facilita a retirada da rocha hospedeira de sobre os geodos, o que pode ser feito até manualmente. Mas por outro lado, o intemperismo pode prejudicar quanto a questão geotécnica, pois os taludes se tornam mais instáveis, causando o risco de desabamentos locais.

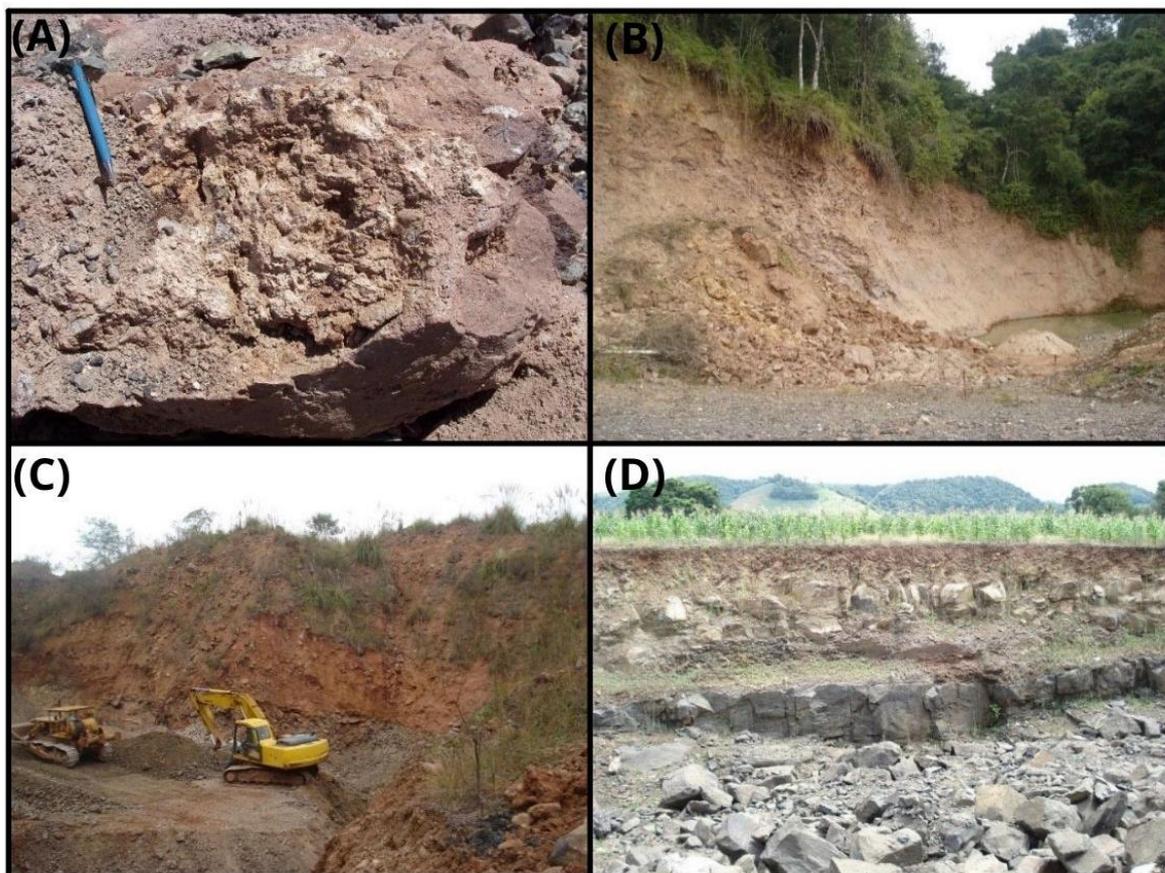


Figura 23. Imagens de setores da pedreira de ágata do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí. (A) Detalhe das porções mais intemperizadas de um derrame basáltico. (B) Perfil de solo característico associado à mineralização de ágata. (C) Extração semimecanizada dos geodos de ágata evidenciando o elevado grau de intemperismo dos basaltos e dacitos. (D) Derrames mineralizados e no topo do derrame agricultura característica do local.

O alto grau de alteração das rochas indica que as mesmas sofreram com o processo de intemperismo, e isso é um fator de interesse para o uso como remineralizadores, já que com as rochas alteradas, o processo de troca catiônica se torna mais intenso e a quebra das redes cristalinas dos minerais é facilitada. Com isso, pode-se afirmar que rochas alteradas são mais eficientes no processo de remineralização, já que o tempo de dissolução dos minerais, e a consequente liberação de nutrientes do pó de rocha para o solo se torna menor, logo a fertilização se dá mais rapidamente. Assim, é conveniente avaliar o grau de alteração e verificar se mesmo as rochas alteradas são fontes de nutrientes cabíveis as plantas. Para isso, incentiva-se os testes agrônômicos e estudos mais refinados sobre o tema.

Os derrames ácidos e básicos da região do DMSJ têm uma composição mineralógica comum. Os basaltos (derrames básicos) apresentam uma matriz vítrea, com fenocristais de plagioclásio cálcicos (labradorita e andesina) e piroxênio, sendo que esses minerais ao sofrerem com o intemperismo, tendem a liberar óxidos de Mg e Ca. Apresenta uma textura glomeroporfírica, além de ser comum a presença de vesículas preenchidas por outros minerais e apresentar altos teores de Mg, Ca e P na sua composição. Já os dacitos (derrames ácidos), apresentam matriz vítrea, que muitas vezes sofreu dissolução, além de fenocristais de feldspato alcalino, quartzo, plagioclásio sódicos e cálcicos (andesina e labradorita) e as vezes piroxênios (augita e piogenita). Nessas rochas ácidas é comum a visualização de minerais de plagioclásio e piroxênio com bordas corroídas, o que gera um halo de alteração ao redor desses cristais, com coloração marrom-esverdeada.

Nos derrames dacíticos, é comum e intenso o processo de dissolução da matriz vítrea, e isso se dá pois o vidro vulcânico ali presente (Figura 24), por não ser cristalino, acaba sofrendo com o processo de hidrólise mais facilmente. Durante esse processo intempérico gerado pela água, vários elementos maiores, menores e traços acabam sendo liberados. Nessas rochas vulcânicas, os elementos maiores que mais são retirados são o Al, K, Fe, Ca e Na. A presença do vidro vulcânico na matriz rochosa das amostras do DMSJ tem uma importância especial, já que esse vidro, por sofrer com a hidrólise e se dissolver facilmente, ele libera os nutrientes que estão presentes na sua composição. Em especial, nas rochas dacíticas, o teor de K pode ser até nove vezes maior do que nas rochas basálticas, além de que possuem características estruturais de rápido resfriamento e texturas semi-vítreas e granofíricas, indicando um potencial maior de liberação de nutrientes a partir da abertura de fases minerais que foram mal cristalizadas (Bergmann et al. 2014; Bergmann et al. 2017).

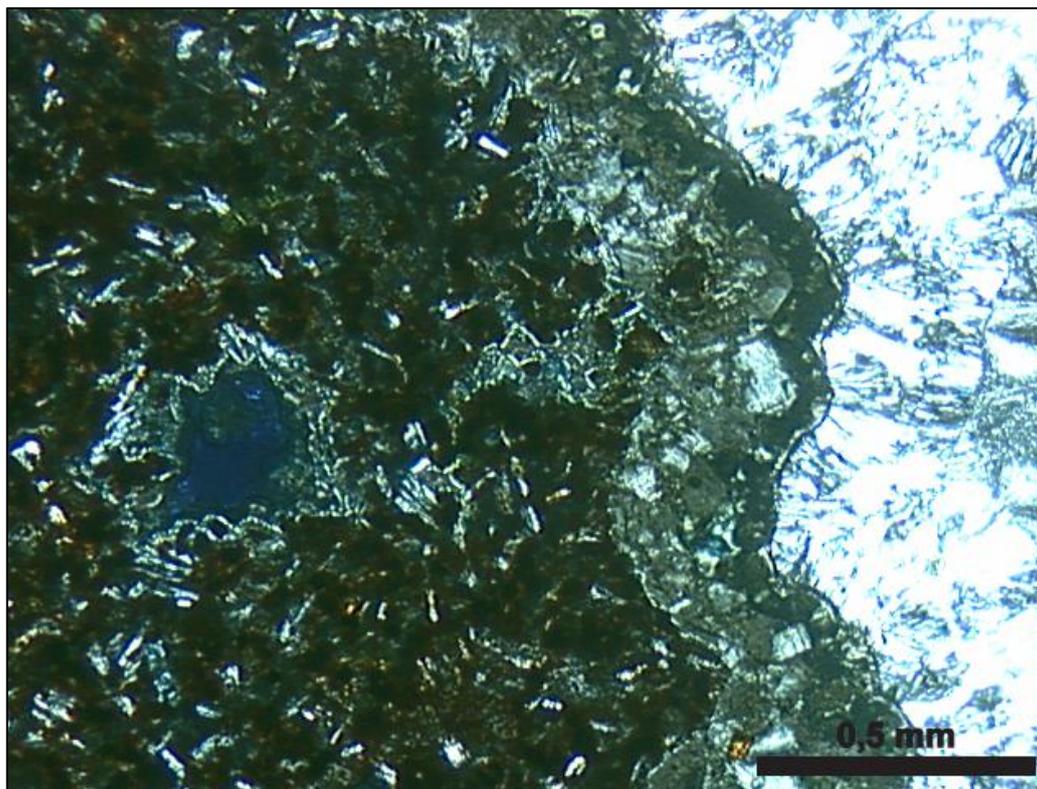


Figura 24. Microfotografia da presença de vidro vulcânico em rocha dacítica.

A Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016) esclarece que o valor máximo de SiO_2 livre na rocha não pode ultrapassar 25% em volume/volume para que essa seja considerada um remineralizador, porém, o Art. 6° (Anexo 1) da mesma norma afirma que pode ser tolerado um valor de até 20% em volume/volume. O teor de SiO_2 livre foi conferido através da petrografia, utilizando microscopia óptica. Para as amostras do DMSJ, a análise modal das lâminas indicou que a porcentagem de quartzo existente não ultrapassou 10% do volume de rocha total. Com isso, os basaltos e dacitos da região do DMSJ, se enquadram dentro do parâmetro da SiO_2 livre.

Outros dois critérios base relativos aos remineralizadores, são estabelecidos pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016), que estão relacionadas as necessidades nutricionais das plantas, são eles: (a) a soma das bases, sendo elas expressas em óxidos (CaO , MgO e K_2O), que deve ser $9\% \geq$ em peso/peso; (b) o teor de óxidos de potássio (K_2O) que deve ser $1\% \geq$ em peso/peso. O Art. 6° (Anexo A) dessa norma autoriza a tolerância para casos de deficiência dos parâmetros acima citados de até 10% para menos, sem ultrapassar 1,5 (uma e meia) unidade para a soma de óxidos; e até 25% para menos, sem ultrapassar 1 (uma) unidade para K_2O .

Com os resultados obtidos pelas análises químicas das amostras vulcânicas do DMSJ (Tabela 1), nas somas das bases ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$), verificou-se que nas amostras de basalto

os valores variaram entre 11,38% e 12,62%, e nos dacitos houve uma variação de 6,43% e 8,57%. Com isso, todas as amostras se enquadram no critério supracitado. Referente aos teores de K_2O nos basaltos variam de 1,53% e 2,15% e nos dacitos variam de 2,15% e 5,31%. Logo, todas as amostras também atendem ao requisito da Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016) e podem ser classificadas como remineralizadores segundo os critérios de macronutrientes.

O quarto critério imposto pela Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016) abrange os elementos potencialmente tóxicos (EPT), e afirma que as rochas não podem ultrapassar os teores de: Arsênio (As)= 15 ppm; Cádmio (Cd)= 10 ppm; Mercúrio (Hg)= 0,1 ppm; Chumbo (Pb)= 200 ppm. Para excesso, o Art. 6º não tolera valores superiores a 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).

Levando em consideração as análises feitas e disponíveis na Tabela 2, nenhuma amostra apresenta teores de Hg e apenas uma amostra de dacito apresentou valores para Cd, que foi de 0,20 ppm, e mesmo assim, esse valor é aceitável para a norma. Já para o As, duas das amostras não possuem esse elemento, outras três constam valores ínfimos e nas demais, os basaltos estão entre 0,50 ppm e 17,00 ppm e os dacitos entre 1,20 ppm e 28,00 ppm. Com isso, apenas uma amostra de dacito não se encaixa no valor estipulado para o As, e as demais todas estão de acordo com a norma.

Em relação ao Pb, constam valores extremamente variados e anormais para algumas amostras (em especial as amostras 12K, 12I), que tiveram valores entre 283 ppm e 8257 ppm. Isso poderia indicar que essas rochas sofreram algum tipo de contaminação (já que os valores de zinco para as mesmas amostras também são elevados), ou que a análise feita apresentou algum erro, visto que a química dessas amostras em específico, originalmente feitas por Heemann (1997), datam mais de dez anos, logo, o aparelho utilizado na época poderia ter gerado resultados anômalos. Por isso, sugere-se que as análises dos EPT's dessas amostras fossem refeitas para fins de se sanar qualquer tipo de dúvida a respeito desses resultados. Nas demais amostras, os basaltos obtiveram variação entre 3,20 ppm e 39,00 ppm, e os dacitos entre 1,90 ppm e 38,00 ppm. Assim, sem levar em consideração as amostras anômalas, todas as outras se enquadrariam no critério relativo aos EPT's e poderiam ser classificadas como remineralizadores.

Bellieni et al. (1984) e Paete et al. (1992) dissertaram sobre a concentração de TiO_2 presente nas rochas, e que juntamente com as análises químicas aqui explanadas, pode-se afirmar que todas as amostras provindas do DMSJ fazem parte da F. Gramado. Como os teores de TiO_2 das amostras variam entre 0,67% a 1,86%, essas rochas se enquadram exatamente na

descrição do LTIB (Low Ti-Basalts), que diz que o teor de TiO_2 deve ser $\leq 2\%$, e que essas rochas fazem parte do sul da bacia do Paraná.

6. CONCLUSÃO

As rochas presentes no DMSJ apresentam um grau elevado de alteração, pois os minerais que as compõem estão com suas redes cristalinas mais abertas, o que facilita a passagem dos nutrientes para o substrato, tornando esse remineralizador mais eficiente em um menor espaço de tempo após a sua aplicação no solo.

Os basaltos da Formação Serra Geral têm a capacidade de colaborar mais na nutrição das plantas com os nutrientes de Mg, Ca e P_2O_5 . Já os dacitos, possuem uma ótima carga de K na sua composição, o que também é relevante e importante para a fertilização local. Além disso, a sílica solúvel presente nos dacitos também é importante, já que as culturas de gramíneas – como milho, arroz e cana de açúcar, necessitam desse elemento para que a estrutura física dos seus caules tenha sustentação própria.

A massiva presença de vidro vulcânico nas rochas estudadas, é um denominador importante no tratante dos remineralizadores, pois como esse material sofre dissolução facilmente, a troca catiônica da rocha para o solo se dá de maneira mais eficiente e rápida, comparada a rochas que não possuem vidro na sua composição.

Levando em consideração os quatro critérios propostos pela Instrução Normativa n° 5 (MAPA, 2016), é possível afirmar que todas as amostras estudadas se enquadram nos itens referentes à sílica livre, soma de bases e presença de óxidos de potássio. Porém no quesito EPT's, apesar de todas as amostras apresentarem valores dentro do permitido para o Cd e nenhuma apresentar Hg na sua composição, o As e o Pb seriam elementos impeditivos para algumas amostras. Para o As, apenas uma amostra de dacito consta valor acima do permitido, e para o Pb, duas amostras de basalto tiveram valores muito acima dos aceitos pela norma.

Em consideração aos valores anômalos de Pb para duas amostras, recomenda-se que sejam refeitas as análises de EPT para se ter certeza se não houve um erro na primeira medição, ou se a rocha realmente foi contaminada por algum fator externo à sua composição.

Cabe ressaltar que, a ágata existente nas localidades de exploração mineral do DMSJ não pode ser usada como remineralizadores, já que a Instrução Normativa n° 5 (MAPA,2016) diz

que para ser um remineralizador, a rocha não pode conter mais de 25% de sílica livre na sua composição, e como as ágatas possuem cerca de 98% de sílica, elas se tornam inelegíveis para essa função.

Além disso se recomenda que sejam feitos mais estudos a fim de se determinar o pH de abrasão das rochas do DMSJ e da granulometria que seria a mais apropriada para se empregar na fertilização.

Por fim, conclui-se que as rochas presentes no DMSJ podem ser empregadas como remineralizadores, salvo as amostras que apresentaram valores elevados de EPT. Porém, ainda cabe dizer que a possível blendagem entre tipos de rochas locais, ou até mesmo com os finos de britagem, é uma solução que deve ser estudada, pois, não se deve descartar totalmente uma rocha por ela apenas apresentar algum valor um pouco acima do permitido em algum dos critérios da norma. Logo, com essa blendagem seria possível minimizar os impactos negativos que os EPT's poderiam causar no solo, sem deixar de fornecer todos os macros e micronutrientes essenciais à fertilização dos solos agrícolas brasileiros.

7. REFERÊNCIAS

ALTIERI, M. A. 2010. Agroecologia, agricultura camponesa e soberania alimentar. *Revista Nera*, ano 13 n° 16, 23-32.

ASSAD, M. L. L.; ALMEIDA, J. 2004. Agricultura e sustentabilidade - Contextos, desafios e cenários. *Ciência & Ambiente*, n. 29, p 15-30.

BELLIENI, G.; CHIARAMONTI, P. C.; MARQUES, L. S.; MELFI, A. J.; PICCIRILLO, E. M.; NARDY, A. J. R.; ROISENBERG, A. 1984. *High and low TiO₂ flood basalts from the Parana Plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin*. Stuttgart. p 273 – 306.

BERGMANN, M.; JUCHEM, P. L.; PETROLI, L.; SANDRE, A. 2017. *Caracterização litoquímica e petrográfica de riodacitos vítreos mineralizados com ametista no RS: possíveis fontes de potássio e multinutrientes para remineralização de solos*. CPRM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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.

BRANCO, P. M. & GIL, C. A. A. 2000. *Mapa gemológico do Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, CPRM, escala 1:1.000.000

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](https://www.brasilagro.com.br/conteudo/importacao-de-fertilizantes-pelo-brasil-e-recorde-em-2019.html)> Acesso em 26 de março de 2021.

Brasilagro: Informação para ter opinião. Disponível em <<https://www.brasilagro.com.br/conteudo/importacao-de-fertilizantes-pelo-brasil-e-recorde-em-2019.html>>. Acesso em 25 de março de 2021.

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

DIAS, V. P.; FERNADES, E. 2006. *Fertilizantes: uma visão global sintética*. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138.

DUARTE, L. C.; JUCHEN, P. L.; PULZ, G. M.; MARTINI DE BRUM, T. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. 2003. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistemas de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisa em Geociências*, 30 (2): 3-15. Portal de Periódicos, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em <<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>>. Acesso em 19 de setembro de 2021.

FRANK, H. T.; GOMES, M. E. B.; FORMOSO, M. L. L. 2009. *Review of the areal extent and volume of The Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America*. Porto Alegre. Instituto de Geociência, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p 49 – 57.

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.

GROSCH, E. G.; HAZEN, R. M. 2015. *Microbes, mineral Evolution, and the rise of microcontinents – Origin and coevolution of life with early Earth*. Astrobiology, Hypothesis Article. Department of Earth Science, University of Bergen, Bergen, Norway. 01-18p.

HEEMANN, R. 1997. *Geologia, controles e guias prospectivos dos depósitos de ágata na região do Salto do Jacuí*. Porto Alegre, 107p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

HEEMANN, R. 2005. *Modelagem estrutural e tridimensional para prospecção e avaliação dos depósitos de ágata do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (RS)*. Porto Alegre. 13p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Instituto Brasil Orgânico. Disponível em < <https://institutobrasilorganico.org/atuacao/mapa-de-remineralizadores/> >. Acesso em 03 de outubro de 2021.

IPEA- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2012. Diagnóstico dos resíduos sólidos da atividade de mineração de substâncias não energéticas. Relatório de pesquisa, Brasília, 7-30p.

JONES, J. B. J. 1998. *Plant Nutrition Manual*. Flórida: CRC Press, 12 p.

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.

JUCHEN, P. L.; STRIEDER, A. J.; HARTMANN, L. A.; BRUM, T. M. M.; PULZ, G. M.; DUARTE, L. C. 2007. Geologia e mineralogia das gemas do Rio Grande do Sul. In: 50 anos da geologia. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 177-197.

KHAN M. N.; MOBIN, M.; ABBAS, Z. K.; ALAMRI, S. A. 2018. Fertilizers and Their Contaminants in Soils, Surface and Groundwater. In: Dominick A. DellaSala, and Michael I. Goldstein (eds.) *The Encyclopedia of the Anthropocene*, vol. 5. Oxford: Elsevier. p. 225-240.

KNECHT, T. 1957. *Coloração artificial de ágatas*. Revista da Associação Brasileira de Gemologia, v.7, p.1-9.

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.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. 2008. Fertilizantes, agroindústria e sustentabilidade. *In: Fertilizantes, agroindústria e sustentabilidade*. Rio de Janeiro -RJ. Cap 1, p 64-65.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 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 30 de março de 2021.

MARTINS, E.; 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 16th World Fertilizer Congress of CIEC: Technical innovation for a sustainable tropical agriculture*. Rio de Janeiro: CIEC, p. 138-140. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1003020/1/silicate.pdf>>. Acesso em: 26 de março de 2021.

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. 2007. *Sequência de formação das cavidades no basalto e seu preenchimento com zeolitas, arenito, ágata e ametista, Derrame Miolo, São Martinho da Serra*,

Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 50p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MICHELIN, C. R. L. 2014. *Ágata do Distrito Mineiro do Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) – uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas*. Porto Alegre, 20-57p. Tese de Doutorado, 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 fanerozóica do Gondwana sul-ocidental*. Porto Alegre. Tese de Doutorado, Programa de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2 v. 255p.

MILANI, E. J.; RAMOS, V. A. 1998. *Orogenias paleozoicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná*. Revista de Geociências, volume 28. 28(4): 473-484.

MILANI, E. J.; ZALÁN, P. V. 1999. *An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America*. Vol 22 n° 3. 1999. Rio de Janeiro – RJ. P. 199-205.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. 2007. *Bacia do Paraná*. Boletim de Geociências. Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287.

MOREIRA, A.; CASTRO, C.; OLIVEIRA, F. A.; SALINET, L. H.; SFREDO, G. J. 2006. Efeito residual de rochas brasileiras como fertilizantes e corretivos da acidez do solo. Espaço & Geografia, Brasília, v.9, n. 2, p. 163-177.

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

OLIVEIRA, L.A.M. 2005. Potássio. In: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Sumário Mineral. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=536>. Acesso em 24 de agosto de 2021.

OLIVEIRA, F. A.; CASTRO, C.; MOREIRA, A.; SILVA, L. S. 2006. Efeito residual da adubação com rochas brasileiras como fontes de potássio para a cultura da soja. Espaço & Geografia, Brasília, v. 9, n. 2, p. 247-262.

PEATE, D. W.; HAWKESWORTH, C. J.; MANTOVANI, M. SM. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): Classification of magma types and their spatial distribution. Bulletin of Volcanology, Berlin, v. 55, n.1, p. 119-139.

ROCHA FILHO, D.; SOARES, D. T.; TAVARES, A. P.; SILVA, G. S. N.; ILHA, L. M. Confecção de lâminas delgadas para análise de rocha. 2018. In: Anais do 10º Salão Internacional de Ensino e Extensão -SIEPE. Universidade Federal do Pampa, Santana do Livramento.

SAAB, A. A.; PAULA, R. A. 2008. *O mercado de fertilizantes no Brasil – diagnósticos e propostas políticas*. Revista de Política Agrícola. Ano XVII – Nº 2 – Abr./Maio/Jun. 2008. 5-24p. Disponível em <<https://seer.sede.embrapa.br/index.php/RPA/article/viewFile/404/355>>. Acesso em 25 de março de 2021.

SANTOS, E. L.; MACIEL, L. A. C.; ZIR FILHO, J. A. 1998. Distritos mineiros do estado do Rio Grande do Sul. 1º Distrito – DNPM, 35p.

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.

SILVA, R. PETTER, C. O. & SCHNEIDER I. A. H. 2007. *Avaliação da perda da coloração artificial das ágatas*. Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, 60(3): 477-482.

STAUDIGEL, H.; FURNES, H.; MCLOUGHLIN, N.; BANERJEE, N. R.; CONNELL, L. B.; TEMPLETON, A. 2008. *3,5 Billion years of glass bioalteration: volcanic rocks as a basis for microbial life?* Earth Science- Reviews 89, 156-176p.

THEODORO, S. C. H.; TCHOUANKOUE, J. P.; GONCALVES, A. O.; LEONARDOS, O. H.; HARPER, J.. A Importância de uma Rede Tecnológica de Rochagem para a Sustentabilidade em Países Tropicais :The Importance of a Stonemeal Technological Network for Sustainability in Tropical Countries. *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 5, p. 1390-1407, 2012.

THEODORO, S. H.; ALMEIDA, E. 2013. *Agrominerais e a construção da soberania em insumos agrícolas no Brasil*. V 10, nº 1, março de 2013. Disponível em <<http://aspta.org.br/files/2013/06/artigo-3.pdf>>. Acesso em 23 de março de 2021.

Thomas, R. (2008). *Guia Prático para ICP-MS: Um Tutorial para Iniciantes*, Segunda Edição (2ª ed.). Boca Raton, 376 p.

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

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

8. ANEXOS

ANEXO 1 - Instrução Normativa nº 5 de 10 de março de 2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Art. 6º - 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. SiO₂ 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), Cádmiio (Cd), Mercúrio (Hg) e Chumbo (Pb).