

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

**IDENTIFICAÇÃO E USO POTENCIAL DE ZEOLITAS DE ROCHAS DA FORMAÇÃO
SERRA GERAL (K_{INF}) DA REGIÃO DE SANTA CRUZ DO SUL, RIO GRANDE DO SUL,
BRASIL**

RODRIGO JOSÉ BANDEIRA LOBO

PORTO ALEGRE
2013

RODRIGO JOSÉ BANDEIRA LOBO

**IDENTIFICAÇÃO E USO POTENCIAL DE ZEOLITAS DE ROCHAS DA FORMAÇÃO
SERRA GERAL (K_{INF}) DA REGIÃO DE SANTA CRUZ DO SUL, RIO GRANDE DO SUL,
BRASIL**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Geólogo.

Orientador: Heinrich Theodor Frank

Supervisora: Magda Bergmann

PORTO ALEGRE

2013

Lobo, Rodrigo José Bandeira

Identificação e Uso Potencial de Zeolitas de Rochas da Formação Serra Geral (K_{inf}) da Região de Santa Cruz do Sul, Rio Grande Do Sul, Brasil. / Rodrigo José Bandeira Lobo. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2013.

[70 f]. il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Curso de Geologia. Porto Alegre, RS - BR, 2011.

Orientador: Prof. Dr. Heinrich Theodor Frank

1. zeolitas. 2. zeolitas em basaltos. 3. propriedade das zeolitas. 4. peneiras moleculares. 5. Formação Serra Geral. I. Heinrich Theodor Frank. II. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências – UFRGS
Alexandre Ribas Semeler CRB 10/1900

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso “Identificação e Uso Potencial de Zeolitas de Rochas da Formação Serra Geral (K_{inf}) da Região de Santa Cruz do Sul, Rio Grande Do Sul, Brasil”, elaborado por Rodrigo José Bandeira Lobo, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Prof.

Prof.

Prof.

AGRADECIMENTOS

À CPRM-PA pela disponibilização dos dados, pela oportunidade de aprendizado principalmente na pessoa da geóloga Magda Bergmann.

Meus sinceros agradecimentos à geóloga Raquel Binotto e à professora Silvia Rolim pelo auxílio no programa ENVI.

À geóloga Margaret Wagner Simas pelas fotos macroscópicas das zeolitas. Ao meu orientador professor Heinrich Theodor Frank.

E aos colegas de curso que tanto me auxiliaram em todo transcorrer desta jornada. A Francisco Garcia, Sandro Petró meus colegas de todos os dias e horas.

Principalmente à minha família que por tanto tempo esperaram por mim.

RESUMO

As rochas da Fm. Serra Geral sempre foram utilizadas com fins econômicos na construção civil no Rio Grande do Sul, onde as zonas escoriáceas e amigdaloides sempre foram um empecilho para esta atividade devido à disparidade de seu comportamento mecânico, quando comparada as rochas basálticas maciças. As propriedades de adsorção/absorção dos minerais do grupo das zeolitas, presente nesses derrames, servirão para uma possível utilização agrônômica destes materiais. O trabalho identificou as ocorrências de zeolitas próximos ao município de Santa Cruz do Sul associadas às rochas da Fm. Serra Geral (Fácies Gramado). Foram investigados três pontos na área do projeto dois com morfologia de derrame do tipo *a'a* (pedreira Ouro Preto e pedreira do bairro Arroio Grande) e um afloramento do tipo *pahohoe* (afloramento as margens da rodovia BR-471). A quantificação da relação matriz/cavidades preenchidas realizada com o software de geoprocessamento Envi estimou percentuais entre 14,0% a 17,4% nas zonas amigdalares do conjunto de lobos e nas zonas de topo do tipo *a'a* valores entre 12,7% a 17,9%. As características litoquímicas revelaram padrões básicos das rochas nos derrames, sendo analisado cada elemento com vista a rochagem com a apresentação dos elementos (macro e micronutrientes) e sua importância para os vegetais. Todos os derrames apresentaram valores inferiores aos designados pela legislação para metais pesados. A análise petrográfica também partiu deste princípio para análise dos derrames, identificando os minerais mais interessantes para este fim (fenocristais de olivinas e clinopiroxênios) na matriz basáltica. De maneira geral, o conjunto de lobos apresentou melhores resultados neste tópico devido sua natureza mais primária e o derrame 2 da pedreira Ouro Preto um pouco mais diferenciado. As espécies de zeolitas com interesse agrônômico foram identificadas sendo heulandita, mordenita e estilbita todas com grande capacidade para adsorção/absorção de elementos químicos importantes para uma maior produtividade das culturas agrícolas. O uso de condicionadores de solos auxilia na mitigação dos impactos ambientais causados pela atividade agrícola, principalmente para os elementos N, K, P, Ca e Mg grandes poluidores de águas subterrâneas.

Palavras-chave: Zeolitas. Zeolitas em basaltos. Propriedade das zeolitas. Peneiras moleculares. Formação Serra Geral.

ABSTRACT

The volcanic rocks of the Serra Geral Formation have long been used for civil construction purposes in the state of Rio Grande do Sul. However, its scoriaceous and amygdaloidal zones always have been a hindrance to this activity due to the disparity of its mechanical behaviour when compared to solid basaltic rocks. The adsorption/absorption properties of the minerals from the zeolite group that are present in these lava flows may be used for agronomic purposes. This study identified zeolite occurrences near the municipality of Santa Cruz do Sul, associated with the rocks of the Serra Geral Formation (Gramado Facies). Three locations were investigated within this area: two with a'a morphologies (Ouro Preto quarry and the quarry of the district of Arroio Grande) and one pahoehoe outcrop (roadcut at road BR-471). The quantification of the secondary minerals/ matrix ratio realized with the GIS software Envi estimated percentages from 12,7% to 17,9% of secondary minerals at the amygdaloidal areas of the lobes and from 14,0% to 17,4% at the a'a lava flow (top zone). The litochemical characteristics revealed the basic patterns of the rocks of the flows, being each element analyzed in sight of its use as stonemeal, with the presentation of its elements (macro and micronutrients) and their importance to crops. Regarding heavy metals, all the flows presented concentrations below the maximum contents allowed by law. The petrographic analysis also focused flow analysis to identify the most interesting minerals for this purpose (phenocrysts of olivine and clinopyroxenes) in the basaltic matrix. In overall, the lava flow composed of a group of flow lobes presented much better results regarding this target due to its more primary nature and the second flow of the Ouro Preto quarry a bit more differentiated. The types of zeolites with agronomic potential were identified as being heulandites, mordenites and stilbites – all with high adsorption/absorption capacity of important chemical elements for greater agricultural productivity. The use of soil conditioners contributes to the mitigation of environmental impacts caused by agricultural activities, especially in the case of N, K,P, Ca and Mg elements, highly noxious to ground waters.

Keywords: Zeolites. Zeolites in basalts. Property of Zeolites. Molecular sieves. Serra Geral Formation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Localização da área estudada	13
Figura 2. Distribuição dos pontos amostrados na região de Santa Cruz do Sul-RS em mapa topográfico.....	14
Figura 3. Ponto 63.1 e suas respectivas regiões amostradas e fotografadas.....	15
Figura 4. Imagem do afloramento do perfil 2 e interpretação dos derrames de lava que compõem a pilha de derrames.....	16
Figura 5. Pedreira Ouro Preto (município de Santa Cruz do Sul) e distribuição da amostragem vertical realizada	17
Figura 6. Pedreira desativada no bairro de Fátima no município de Santa Cruz do Sul e a distribuição dos subpontos analisados.....	17
Figura 7. Diâmetro dos sítios de espécies de zeolitas encontradas na região de Santa Cruz do Sul comparadas ao diâmetro de molécula de amônia.....	22
Figura 8. A Província Magmática Paraná-Entendeka.....	27
Figura 9. A Bacia do Paraná em extensão.....	30
Figura 10. Mapa Geológico da região estudada.....	32
Figura 11. Extensão de derrame até a pedreira desativada no bairro Arroio Grande	32
Figura 12. Imagem <i>IsoDATA</i>	35
Figura 13. Tabela periódica de elementos segundo Goldschmidt	36
Figura 14. Estrutura da Clinopiroxênio Augita e entrada de alguns micronutrientes nos sítios cristalográficos.....	40
Figura 15. Relação entre o crescimento das plantas	41
Figura 16. Estabilidade dos minerais segundo série de Goldich	44
Figura 17. - Classificação das rochas vulcânicas do projeto no diagrama TAS.....	45
Figura 18. Fotomicrografia da amostra D1 Pedreira Arroio Grande	49
Figura 19. Fotomicrografia da amostra D2 Pedreira Ouro Preto	50

Figura 20. Fotografia de matação da Pedreira Ouro Preto.....	50
Figura 21. Fotomicrografia de amostra do D2 Pedreira Arroio Grande	51
Figura 22. Fotomicrografia da amostra de Zona de Topo da Pedreira Ouro Preto.....	52
Figura 23. Fotomicrografia da amostra conjunto de lobos.....	53
Figura 24. Foto da lâmina em sua totalidade com coalescência de cavidades	53
Figura 25. Heulandita em amostra macroscópica em rocha 63.1	55
Figura 26. Mordenita e piroxênio em amostra macroscópica	57
Figura 27. Solução lixiviada diminuiu significativamente em relação a quantidade de NH_4^+	58
Figura 28. Estilbita em amostra macroscópica.....	59
Figura 29. – Elementos químicos impactantes ao meio-ambiente pela atividade.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção anual de zeolitas naturais em 2010 e principais países produtores.....	20
Tabela 2. Porcentagem na relação matriz basáltica/amígdalas (zeolita e/ou quartzo).....	34
Tabela 3. Porcentagem na relação Matriz basáltica/Amígdalas (Zeolita e/ou quartzo).....	35
Tabela 4. Nitrogênio nas rochas	37
Tabela 5. Teor de P ₂ O ₅ nos derrames.....	38
Tabela 6. Teor de K ₂ O nos derrames.....	39
Tabela 7. Teor de MgO nos derrames	40
Tabela 8. Resultados da quantidade de álcalis nas amostras em rocha total	46
Tabela 9. Resultados análise macroscópica	54
Tabela 10. Composição química dos fertilizantes brasileiros	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS	12
3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA	13
4. METODOLOGIA.....	14
Amostragem.....	14
Análise Geoquímica	18
Softwares Utilizados.....	18
5. ESTADO DA ARTE	20
6. GEOLOGIA REGIONAL	25
6.1 Província Magmática Paraná-Etendeka	25
6.2. A Bacia do Paraná	27
6.3. Geologia da Região de Estudo.....	31
7. CLASSIFICAÇÃO DE IMAGENS DIGITAIS UTILIZANDO O ENVI 4.3	33
8. LITOQUÍMICA	36
Nitrogênio.....	36
Fósforo.....	37
Potássio	38
Cálcio e Magnésio.....	39
Micronutrientes.....	40
Diagrama TAS.....	44
9. PETROGRAFIA.....	48
D1 Pedreira Arroio Grande.....	48

D2 Pedreira Ouro Preto.....	49
D2 Pedreira Arroio Grande.....	51
Zona de Topo Pedreira Ouro Preto	52
Lobos de Derrame.....	52
9. MACROSCOPIA.....	54
10.1. HEULANDITA (HEU).....	54
10.2. MORDENITA (MOR)	56
10.3. ESTILBITA (STI)	58
11. IMPACTO AMBIENTAL DOS FERTILIZANTES NA ATIVIDADE AGRÍCOLA	60
12. CONCLUSÕES.....	62
REFERÊNCIAS	63

1. INTRODUÇÃO

Os fertilizantes constituem-se hoje num dos principais insumos agrícolas importados pelo país, provocando impacto considerável na balança comercial. Estes compostos são fundamentais para repor ao solo elementos subtraídos em cada colheita, proporcionando uma melhor produtividade para o cultivo. As deficiências mais comuns são dos elementos Nitrogênio, Fosforo e Potássio (nutrientes NPK). Constituindo-se em macronutrientes primários essenciais para o desenvolvimento vegetal. No Brasil, implantou-se a utilização de fertilizantes fosfatados do tipo solúvel numa clara adequação aos modelos de clima temperado. Tal decisão não levou em conta nosso clima, solo e matéria-prima, apenas importando um modelo externo. Como consequência os danos ambientais resultantes da atividade agrícola tornaram-se uma realidade, principalmente pelo intenso processo de lixiviação de fósforo para os corpos de água.

Neste cenário, a Agrogeologia tem se apresentado como uma excelente ferramenta para um desenvolvimento de culturas mais sustentáveis em países de clima tropical e solos mais ácidos. O termo Agrogeologia, embora tenha uma origem antiga, é utilizado atualmente para designar um novo ramo da Geologia. Esta vertente lida com os processos que serão utilizados para melhorar a composição química, a constituição física e a produtividade biológica dos solos. Trata-se não só de investigar as matérias-primas processadas que serão utilizadas para a melhoria da fertilidade do solo, mas enfatizar os processos geológicos que são responsáveis para a distribuição do material que está atrelado a sua gênese. Do ponto de vista da Geologia clássica, o solo é tratado como mero “estorvo”, um encobrimento a seu principal objeto de estudo que são as rochas subjacentes. Já a visão agrônômica parte do pressuposto que o solo é apenas como um meio de suporte de elementos para os vegetais. Tais equívocos geraram uma linguagem científica distinta quando, em alguns casos, se tentava descrever os mesmos fenômenos. E obviamente, a Agrogeologia tem como princípio a interdisciplinaridade. Tal abordagem científica fez surgir no Brasil um termo que foi designado de “rochagem” com dois congressos brasileiros já realizados.

O presente trabalho tem como norma os princípios acima descritos, de modo a descrever as capacidades de absorção/adsorção dos minerais do grupo das zeolitas, bem como estimar a capacidade de liberação, tanto de macronutrientes e micronutrientes presentes na matriz basáltica dos derrames da Formação Serra Geral.

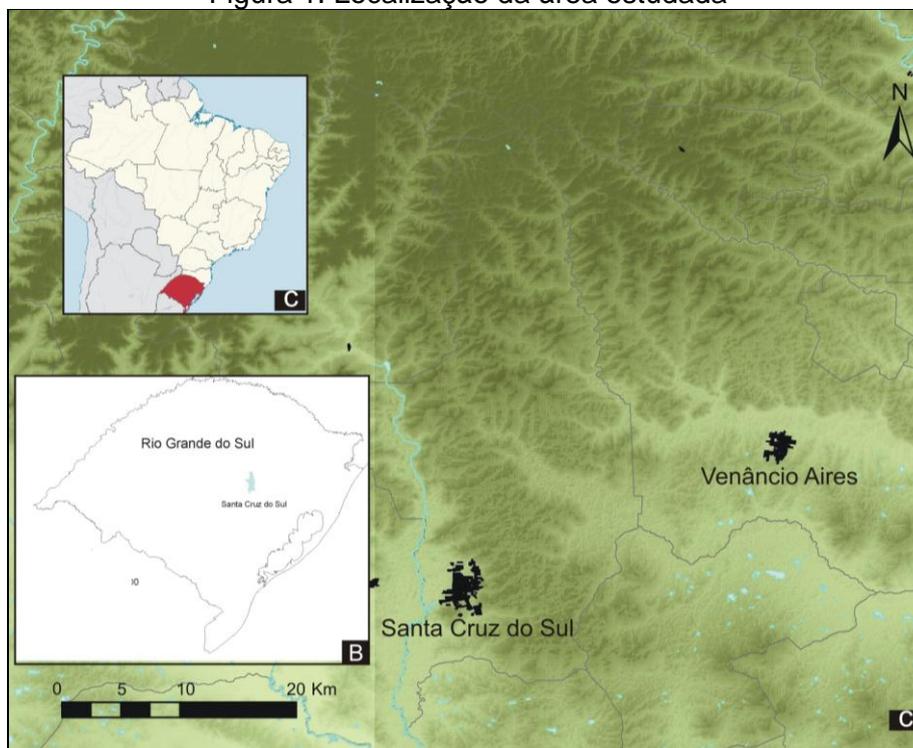
2. OBJETIVOS

A existência de diversas espécies de minerais do grupo das zeolitas presentes nos basaltos amigdalares da Fm. Serra Geral, principalmente em seus primeiros derrames, já é conhecida pela literatura científica. Trabalhos anteriores identificaram propriedades de absorção/adsorção destes minerais quando utilizados como condicionadores de solos, apresentando resultados satisfatórios quanto ao aumento de tempo de residência de fertilizantes em solo. O presente trabalho tem como objetivos reconhecer as zonas zeolitizadas em afloramentos próximas à cidade de Santa Cruz do Sul, bem como a quantificar a relação cavidades preenchidas/matriz basáltica. O reconhecimento da morfologia de derrame também foi abordado, embora não seja foco do trabalho. Outra abordagem será a geoquímica, através da análise de rocha total, dos derrames portadores destes minerais, considerando sua utilização em rochagem (micronutrientes e macronutrientes). Foi idealizada a petrografia com identificação dos minerais mais instáveis e a classificação das rochas dos derrames aflorantes. Em relação às zeolitas, foi realizada uma identificação das principais paragêneses zeolíticas encontradas e descritas suas propriedades agronômicas de cada uma. E, por fim, apresenta-se uma análise dos impactos ambientais causando pela atividade agrícola atualmente no Brasil.

3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A área estudada localiza-se nos arredores do município de Santa Cruz do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil (Fig. 1). O foco deste trabalho deu-se em três localidades que apresentaram melhores afloramentos, escolhidos na etapa pré-campo. A primeira região de interesse está localizada a SE da cidade, em uma pedra desativa do bairro Arroio Grande, à qual se tem acesso através de estrada vicinal à Leste da Rodovia Barão do Arroio Grande, com coordenadas *Universal Transversa Mercator* (UTM): 366983 mE e 6708168 mN. Outra pedra amostrada, esta em condição ativa, denomina-se Pedreira Ouro Preto e situa-se à NE do município no bairro Linha-Travessa Aeroporto, com acesso por uma estrada secundária na N da BR-287, com as seguintes coordenadas UTM: 36281 mE e 6715749 mN, onde foram amostrados derrames zeolitizados. E por fim, na BR-471, no limite de divisa entre os municípios de Santa Cruz do Sul e Sinimbu, um pouco adiante do viaduto Francisco Chaves, com coordenadas 341178 mE e 6730628 mN.

Figura 1. Localização da área estudada



Fonte: O autor.

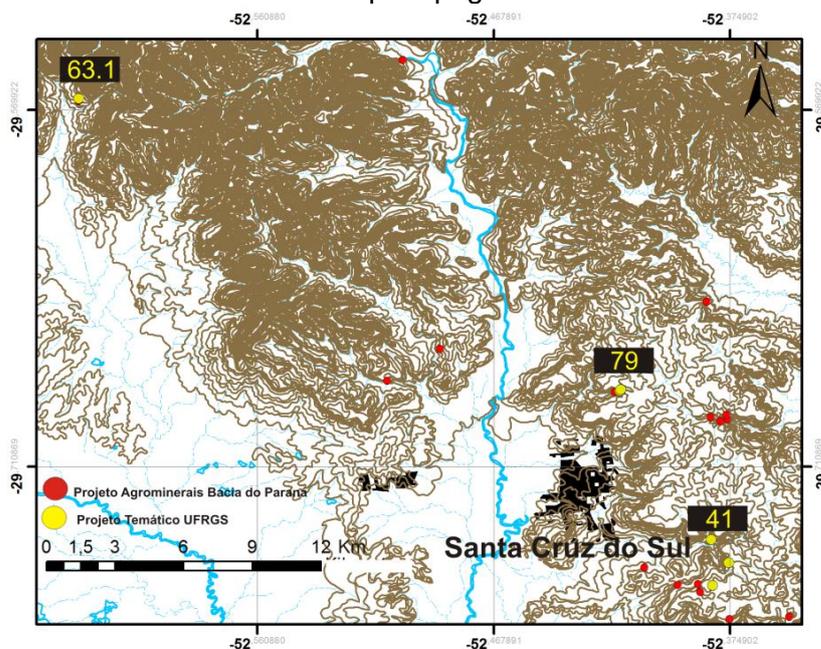
Nota: A: Posição do estado do Rio Grande do Sul no Brasil; B: Mapa do Rio Grande do Sul com a localização da cidade de Santa Cruz do Sul; C: Limites territoriais do município de Santa Cruz do Sul.

4. METODOLOGIA

AMOSTRAGEM

Na etapa pré-campo percebeu-se que as rochas aflorantes seriam previamente classificados segundo duas ambiências geológicas distintas definidas por Waichel, Lima e Sommer (2006), com base, nas feições de superfície e estruturas morfológicas dos afloramentos escolhidos, devido a sua qualidade e regularidade na presença das variedades de zeolitas, identificadas macroscopicamente. Foram definidas, duas realidades de derrame basáltico, um ambiente geológico caracterizado por um vulcanismo subaéreo (sem a presença de água durante o processo de deposição). O derrame do ponto 63.1 foi interpretado como do tipo *Pahoehoe* com taxas de fluxo mais baixas e viscosidade menor apresentando textura amigdalóide no seu conjunto de lobos de derrames. Estes são pequenos corpos de lava caracterizados por uma envoltória externa que se resfria, porém, não se rompe. E outro vulcanismo é do tipo 'a'a (dos pontos 79 e 41) cuja principal propriedade é rompimento desta envoltória resultando uma parte interna mais maciça e uma espessa zona de topo escoriácea (Fig. 2).

Figura 2. Distribuição dos pontos amostrados na região de Santa Cruz do Sul-RS em mapa topográfico



Fonte: O autor.

O critério para coleta de amostra foi definido segundo as duas ambiências geológicas distintas. Ou seja, um método para o vulcanismo do tipo pahoehoe (ponto 63.1) e outro procedimento foi executado para os dois pontos com morfologia de derrame do tipo a'a'. O critério de amostragem visou garantir uma representatividade nas paragêneses de zeolitas reconhecidas nos afloramentos estudados. A numeração segue sequência do Projeto Agromineriais Bacia do Paraná CPRM-PA.

4.1.1 Ponto 63.1 (Conjunto de lobos de derrame do tipo *Pahoehoe*)

Foram coletadas 11 rochas do afloramento em duas secções mais representativas (Perfil 1 e Perfil 2) coletados verticalmente conforme as figuras 3 e 4. São 6 amostras do perfil 1 (derrames 1 e 2) e 5 amostras são do perfil 2 (derrames 1 e 2). Concomitante ao processo de amostragem foi fotografada toda a base do afloramento de SW para NE, o que compreende toda extensão do derrame 1, indicado na Figura 2 para uma posterior análise para discriminação da relação matriz basáltica/zeolitas; e/ou quartzo e/ou calcita no software ENVI 4.3.

No perfil 2, na continuação SW do afloramento (Fig. 4) foram retiradas 4 amostras sendo 3 do derrame 2 e 1 rocha do derrame 1 (Fig. 3).

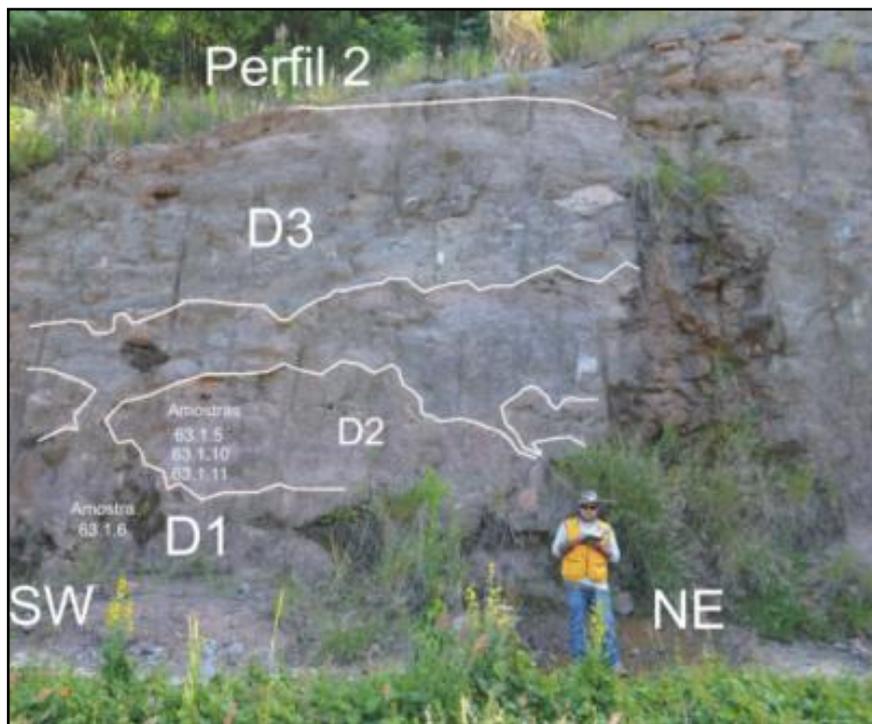
Figura 3. Ponto 63.1 e suas respectivas regiões amostradas e fotografadas



Fonte: O autor.

Nota: D1 a D9 referem-se a derrames de lavas individualizadas.

Figura 4. Imagem do afloramento do perfil 2 e interpretação dos derrames de lava que compõem a pilha de derrames



Fonte: O autor.

Em seguida foram realizadas as análises das fotografias do derrame 1 para a quantificação da proporção de matriz/zeolitas contida na secção fotografada. Este método revelou-se bem mais confiável do que a mera estimativa visual em campo. No ponto 63.1 foram analisadas no software Envi 4.3 um total de 11 fotografias digitais que representam secções da base do afloramento.

4.1.2 Ponto 79 (Zeolitas cimentando fragmentos de lava escoriácea)

Na pedreira Ouro Preto (Fig. 5) foram amostradas 7 rochas no total, sendo 4 na frente Norte de lavra e 3 amostras na frente Sul. Ressalta-se ainda que o derrame 2 foi amostrado na frente N. Brecha com fragmentos de basalto centimétricos amigdaloides cimentados por crostas estilbitas e/ou calcita. Zona de topo escoriácea do derrame 1 (3 amostras ao Norte uma dela com possível textura vítrea para posterior laminação) totalizaram 6 rochas. Não foi fotografado para quantificação devido à ocorrência zeolítica se apresentar de maneira atípica, preenchendo fraturas, ao padrão da região.

Figura 5. Pedreira Ouro Preto (município de Santa Cruz do Sul) e distribuição da amostragem vertical realizada



Fonte: O autor.

4.1.3 Ponto 41 (Topo escoriáceo de derrame do tipo a'a')

Na pedreira desativada no bairro Arroio Grande foram amostradas 11 rochas ao todo em vários pontos distribuídas horizontalmente, piso da lavra, conforme Figura 6. Para obter uma maior distribuição possível ao longo do perfil sendo nomeados subpontos, de A até G, de onde foi realizada a coleta e o conjunto de fotografias para posterior quantificação.

Figura 6. Pedreira desativada no bairro de Fátima no município de Santa Cruz do Sul e a distribuição dos subpontos analisados



Fonte: O autor.

A amostragem foi realizada de modo a garantir o máximo de extensão horizontal (93,2m) para o topo escoriáceo do derrame 1 encontrado exposto no piso da pedreira. Foram coletadas também amostras do derrame 2, de caráter mais maciço.

ANÁLISE GEOQUÍMICA

Com a análise química por Fluorescência de Raios X quantifica-se os percentuais em peso de óxidos de elementos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5) e menores (Cu, Ni, Ba, Rb, Sr, Zr, Y, Nb) que compõem o material analisado. A pesagem analítica é realizada através de uma balança com precisão de quatro casas decimais. Para a determinação destes valores é realizado uma decomposição química (digestão acida) e/ou física (fusão alcalina) da amostra, necessário para elevar estes elementos ao estado de cátions em solução.

A técnica de Espectrometria consiste em medir a radiação fluorescente produzida por uma irradiação da amostra por raios X. Essa irradiação efetua uma excitação dos diferentes orbitais atômicos, induzindo uma alteração dos elétrons em determinados níveis atômicos. Por conseguinte, os elétrons dos níveis mais externos saltam para níveis mais internos, liberando um espectro característico para cada elemento. Esta energia é captada por um detector permitindo identificar o elemento químico que provém desta determinada radiação. Estas medições de cada elemento são confrontadas a padrões, o que resulta numa técnica quantitativa.

SOFTWARES UTILIZADOS

O software ArcGIS é ferramenta fundamental na confecção de mapas, organização dos dados geográficos e no entendimento geológico da região da região que será alvo de trabalhos.

O Adobe Illustrator constitui ferramenta necessária a todo profissional geólogo na geração e tratamento de imagens para qualquer trabalho científico. Um

editor de figuras vetoriais com capacidade de interação com outros programas, entre eles o ArGis.

Envi 4.3 é um programa de geoprocessamento que serve para analisar e interpretar imagens. Ainda possui capacidade para criação de vetores, geração de modelos orbitais de elevação, além de explorar dados da figura (densidade, assinatura de pixels, etc). Esta última ferramenta foi utilizada no trabalho para quantificar o teor de zeolitas nas regiões de interesse.

5. Estado da Arte

O grupo de minerais das zeolitas foi descoberto e nomeado por Cronstedt, mineralogista sueco, em 1756. A palavra faz referência ao termo grego “pedra em ebulição”. A definição de zeolita natural foi objeto de estudo do Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names (Coombs *et al.*, 1997). Considera-se zeolita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio e envolvendo um cátion (Monte & Resente, 2005). Sua estrutura microporosa lhe proporciona uma característica de “peneira molecular” (McBain, 1932). Existem aproximadamente 64 tipos de zeolitas naturais conhecidas e uma enorme quantidade de tipos sintéticos, todos estes descritos na obra *Atlas of Zeolite Framework Types*, publicada pela International Zeolite Association, registrando ao todo 176 diferentes tipos de estruturas cristalinas.

O uso comercial dos minerais do grupo das zeolitas está vinculado às seguintes atividades: recuperação de áreas ambientalmente afetadas (derramamento de petróleo, óleo, águas contaminadas), catalizadores em aplicações de horticultura (condicionador de solo), purificação de ração animal, controle de odor, nutrição animal, tratamento de lixo doméstico, aquicultura e construção civil. A produção mundial de zeolitas em 2010 está referida na Tabela 1.

Tabela 1. Produção anual de zeolitas naturais em 2010 e principais países produtores

País	Produção (toneladas)
EUA	59.000
China	2.000.000
Japão	150.000
Jordânia	140.000
República da Coreia	210.000
Eslováquia	85.000
Turquia	100.000

Fonte: U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2011.

A Província Magmática Paraná-Etendeka, com idade aproximada de 138-127 Ma., cobre cerca de 900.000 km² (FRANK; GOMES; FORMOSO, 2009) e foi formada durante a abertura do Oceano Atlântico no Cretáceo Inferior. O Grupo Serra Geral faz parte desta Província sendo composta por uma sucessão de rochas

vulcânicas com espessura máxima aproximada de 1.500m, onde predominam basaltos tholeíticos, associados a riolitos e riolacitos além de rochas intrusivas (MICHELIN, 2007).

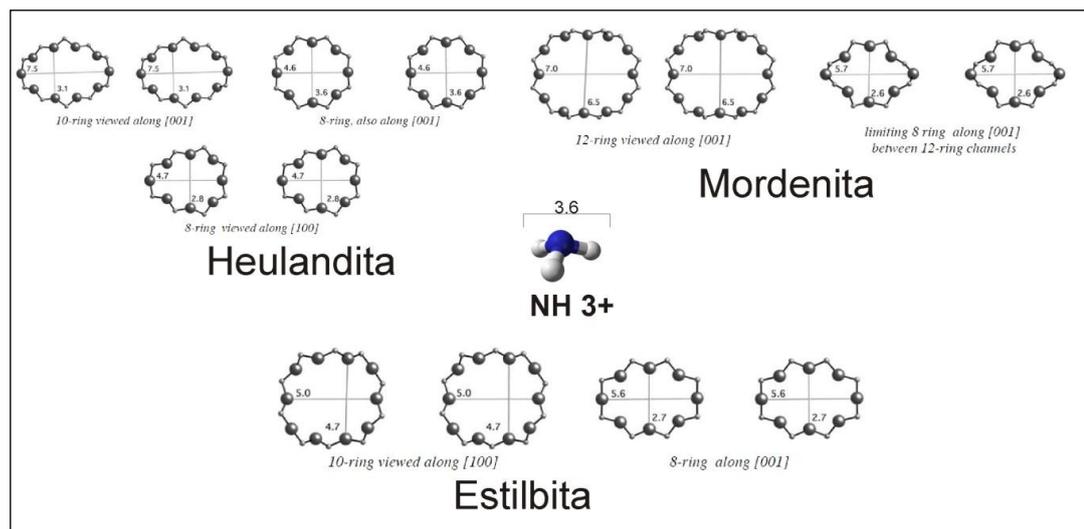
No Rio Grande do Sul, vários trabalhos descrevem a presença de zeolitas na Formação Serra Geral. Os primeiros foram o de Freyberg (1927) que já descreviam a mordenita. Outros trabalhos se seguiram, como Szubert, Grazia e Shintaku (1979). O primeiro inventário de minerais foi organizado por Franco (1952). Já Murata, Formoso e Roisenberg (1987) descrevem basaltos amigdaloidais com zeolitas. O derrame basáltico da Pedreira de Morro Reuter foi estudado por Simas, Schenato e Formoso (1999), sendo formalmente caracterizadas as espécies: heulandita, escolecita, estilbita, laumontita, cabazita e mordenita. Posteriormente, Frank (2005) inclui detalhamento da mineralogia secundária de porção restrita ao nível vesicular do derrame inferior desta mesma pedreira, onde descreveu cerca de 59 materiais diferentes (FRANK; FORMOSO; GOMES, 2006). Os mesmos autores ainda discorrem sobre zeolitas, entre outros minerais que ocorrem no preenchimento de cavidades em zonas de topo de basaltos, relatando grande variedade deste mineral presente em cavidades do Fácies Gramado e em outros fácies no NE do RS.

Sabe-se que ocorrências deste grupo de minerais em cavidades de zona de topo de derrames nunca foram consideradas fontes aproveitáveis para prospecção com fins econômicos. Entretanto, cabe ressaltar a grande variabilidade e quantidade de minerais secundários proporcionada pela ambiência geológica favorável da Formação Serra Geral.

Quanto ao potencial uso das zeolitas podemos ressaltar sua qualidade como condicionador de solo. A estrutura microporosa das zeolitas faz com que elas apresentem uma superfície interna muito grande em relação à externa, o que lhes permite uma transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo, mas o processo pode ser limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002). O uso das zeolitas da Formação Serra Geral traz vantagens em relação aos minerais importados. Enquanto estas são consideradas “puras” (apenas uma espécie) e se limitam a captar apenas um tipo de molécula; àquelas, ao contrário, permitem uma maior variedade de adsorção de elementos o que seria extremamente benéfico para remineralização de solos. Dentre os elementos passíveis de serem capturados pelos microporos das zeolitas (Fig. 7) podemos citar amônia e cátions de nutrientes essenciais como K, Ca e Mg, os quais seriam naturalmente lixiviados do solo. O tempo de residência no solo

destes elementos é extremamente curto após a aplicação dos adubos solúveis, e o carreamento destes elementos resulta em sérios danos ambientais.

Figura 7. Diâmetro dos sítios de espécies de zeolitas encontradas na região de Santa Cruz do Sul comparadas ao diâmetro de molécula de amônia



Fonte: BAERLOCHER; MEIER; OLSON, 2001.

Nota: Modificado pelo autor.

Os valores estão em Angstrom.

Os possíveis rejeitos de um eventual processamento (fragmentos de rochas vulcânicas) serviriam para suprir os vegetais com outros tipos de nutrientes (P, Mg e Ca). Portanto, os minerais da família das zeolitas seriam um importante condicionante na aplicação de adubos solúveis reduzindo assim, o próprio impacto ambiental da atividade agrícola. Além disso, os minerais possuem alta capacidade de reter umidade, o que seria interessante para climas com regime de déficit hídrico.

Os processos de lixiviação do solo brasileiro geram enormes perdas de fertilizantes na agricultura nacional. A perda de Nitrogênio, devido ao seu alto grau de volatilização, chega a 80% do total aplicado no plantio (LARA CABEZAS; KORNDÖRFER; MOTTA, 1997). O modelo implantado no Brasil se baseia em produtos de alta solubilidade, inspirado nos padrões de clima temperado, agravando a situação do ponto vista ambiental devido ao carreamento destes elementos para os corpos d'água. Entretanto, a bibliografia científica tem sido profícua em trabalhos sobre a utilização de zeolitas como condicionador de solos. Este mineral, quando aplicado junto a compostos nitrogenados, tem-se mostrado

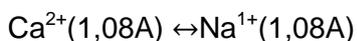
extremamente útil no aumento do tempo de residência destes elementos no solo. Devido à sua enorme capacidade de adsorção/troca iônica, as zeolitas agem como verdadeiros fertilizantes de liberação lenta.

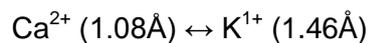
Do ponto de vista geoquímico, os elementos NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} são considerados incompatíveis. Ou seja, são mais móveis, entram e saem das estruturas cristalinas com maior facilidade nos processos de lixiviação. Isso se deve a disposição de suas eletrosferas, seus elétrons são facilmente perdidos por se situarem longe do núcleo do átomo. Essa característica confere aos elementos alcalinos/alcalinos terrosos uma alta reatividade, formando ligações iônicas (geralmente fracas) e solúveis. Estes elementos tem enorme utilidade agrícola e atualmente são importados com elevados custos para o produtor agrícola. Neste contexto, o uso de zeolita adicionado a uréia, ácidos e de sais de K, Ca e de Mg pode reduzir estas perdas.

As zeolitas são uma família de minerais do grupo dos Tectossilicatos. A carga negativa proveniente dos ânions de oxigênio tende a se ligar a outros tetraedros formando polímeros. Cadeias complexas são geradas neste processo. Estas são interconectadas por outros cátions geralmente metais (variáveis dependendo da composição química da zeolita). De maneira geral, a troca catiônica ocorre neste nível. Esta ligação iônica gera um campo magnético (dois polos). A presença de água (polar) potencializa esse processo afastando cátion e ânion de forma cada vez maior, até seu desligamento. Os sítios tetraédricos onde estão alojados os cátions estruturais também sofrem com estas trocas. As reações de substituição catiônica são possíveis devido à pequena diferença entre os raios iônicos dos cátions (não pode ser maior que 15%) e a similaridade do tipo de ligação (eletronegatividade) seja mantida. As principais reações de troca são descritas a seguir:



Esta substituição provoca um desarranjo de cargas na estrutura o que provocará, posteriormente, uma nova troca catiônica que poderá ser compensada de duas formas:





Esta variação composicional é conhecida na literatura conceitualmente como solução sólida (KLEIN; DUTROW, 2012). É caracterizada como resultado de substituições químicas na estrutura cristalina do mineral. Um íon pode ocupar ou trocar com outro ocupando sitio estrutural específico. Estas alterações ocorrem dependendo de vários fatores. Entre eles está a já mencionada diferença de raio iônico (não deve ultrapassar 15%), pois as estruturas minerais devem manter a neutralidade de cargas. A temperatura, pH e a pressão podem influenciar na seletividade das trocas (SOARES, 2010). E por fim, a disponibilidade de íons no meio geralmente providas através de soluções que percolarão os canais das zeolitas. Estes minerais possuem grandes vazios o que faz ser classificada como uma solução sólida intersticial ou substituição intersticial. Nestes vazios, canais, podem dar acesso ao interior dos cristais, onde podem se alojar grandes íons ou moléculas.

6. Geologia Regional

6.1 PROVÍNCIA MAGMÁTICA PARANÁ-ETENDEKA

Província magmática Paraná-Etendeka (Fig. 8) é uma província magmática associada com a abertura do Atlântico sul durante o Cretáceo inferior com idade aproximada de 115-135 Ma (ERLANK et al., 1984). É considerada uma das Large Igneous Provinces (LIP) do mundo ocupando uma área de aproximadamente 1.200.000 Km² no Brasil (PEATE, 1997) e 80.000 Km² na Namíbia (ROISENBERG; VIERO, 2000). Outros eventos vulcânicos com magnitude semelhantes são Karoo (África do Sul), Deccan (Índia) e Traps Siberianos (Rússia), todos do Mesozóico. Estes processos estão relacionados a fenômenos de curta duração e grande volume de magma geneticamente associados à fusão parcial do manto (ROISENBERG; VIERO, 2000). O litotipo predominante são basaltos, embora possua fração expressiva de rochas ácidas.

Os derrames se mostram alongados segundo N-S e no sentido NE-SW na Bacia do Paraná. Segundo Cordani e Vandomos (1967) o vulcanismo teria compreendido preferencialmente nas regiões do Rio Uruguai e Rio Paraná, se sobrepondo ao Lineamento de Torres-Posadas ressaltando que a variação da espessura do fluxo se deu devido ao processo de soerguimento (Arco de Ponta Grossa) aumentando a erosão. Já Soares e Landim (1976) discordaram e interpretaram que a variação da espessura estaria associada a um processo inverso de subsidência. Portanto, não estariam associadas a este estágio inicial.

O vulcanismo Paraná-Etendeka em sua grande maioria sobrepõe-se em discordância com a Formação Botucatu (Etjo na Namíbia). Em algumas regiões, sobrepõe-se ao Grupo Rosário do Sul, Passa Dois e em alguns casos ao embasamento (PETRI; FÚLFARO, 1983). Ressalta-se a presença de lentes de arenitos nos derrames predominantemente iniciais e menor quantidade nos superiores (ROISENBERG; VIERO, 2000).

Do ponto de vista Geoquímico, magmatismo tem características tholeíticas formado por três diferentes rochas-tipo: basaltos tholeíticos (90% do volume), andesitos tholeíticos (7% do volume) e riolitos-riolitos (3% do volume) (BELLIENI et al., 1986). As rochas vulcânicas ácidas foram nomeadas em dois tipos: Palmas e Chapecó. A bacia é dividida em vários setores de acordo com suas características litoquímicas. De maneira geral, as rochas a sul do Rio Uruguai (Rio Grande do

Sul/Uruguai) tendem a apresentar uma proporção menor do elemento titânio em comparação com a região setentrional deste rio (N do Paraná). Ocorre uma terceira zona chamada de intermediária, com alto e baixo Titânio.

Os diques alimentadores são identificados ao longo da Serra do Mar, região litorânea Santos-Rio de Janeiro, possuem orientação NE, paralela à linha de costa, e são discordantes às rochas granito-gnáissicas do embasamento. Outro enxame significativo é encontrado ao longo da charneira e flanco N do Arco de Ponta Grossa (PR), com orientação NW.

A distribuição dos sills do vulcanismo da Formação Serra Geral não é uniforme. Parecem se concentrar no norte dos estados do Paraná e São Paulo. São encontrados praticamente em toda Bacia do Paraná, onde os de maiores espessuras são encontrados no Grupo Itararé e na Formação Irati. A profundidade em que normalmente ocorre este tipo de intrusão se dá entre 1.400-1.900 m, com espessura variando de 2-200 m (CORDANI; VANDOROS, 1967). A área destes corpos ígneos pode chegar até 900 Km² (Piracicaba-Limeira) e 100 km² (Urussanga).

Petrograficamente os basaltos predominantes na Formação Serra Geral têm quantidade de fenocristais inferior a 5% e são formados por plagioclásio (An 86-40), augita, pigeonita, titano-magnetita, ilmenita e raras olivinas. As rochas de composição mais intermediárias tendem a apresentar mais fenocristais e maior proporção de minerais opacos. Podem apresentar em sua assembleia mineralógica cristais aciculares de apatita tardia associada (ROISENBERG; VIERO, 2000).

Figura 8. A Província Magmática Paraná-Entendeka.



Fonte: PEATE et al., 1992.

6.2. A BACIA DO PARANÁ

A Bacia sedimentar intracratônica do Paraná está localizada em sua maior parte em território brasileiro com uma área aproximada de 1,5 milhão Km² (MILANI et al., 2007), estendendo-se por outros três países: Nordeste da Argentina, Norte do Uruguai e no Paraguai em sua porção Oeste. Segundo este mesmo autor o pacote sedimentar tem espessura máxima em torno de 7 mil metros. É considerada uma das quatro grandes bacias Paleozoicas da Plataforma Sulamericana com característica de *rift* interno (Fig. 9).

Sua origem tem sido motivo de controvérsia na literatura. Fúlfaro e colaboradores (1982) defendem que um falhamento aulacógeno alinhado de direção NW-SE tenha iniciado o processo de sedimentação. Já Zalán e demais autores (1990) sugeriram como gênese uma contração térmica resultado de processos tectono-magmáticos do Ciclo Brasileiro. Uma terceira hipótese é defendida por Milani (1997) baseada em depressões Pré-Cambrianas alongadas NE-SW, onde as zonas de fraqueza foram reativadas por orogenia Neo-Ordoviciano.

O registro sedimentar da Bacia do Paraná tem início com a Supersequência Rio Ivaí, sendo essa constituída de três unidades: as Formações Alto Garças, Iapó e Vila Maria. A primeira constituída, em nível basal, de conglomerado quartzoso passando para um arenito conglomerático com estratificação cruzada bem marcada, gradando em sua porção superior para porções silticas-argilosas com cor avermelhada. A Formação Iapó é formada por diamictitos com clastos de origem variadas e matriz siltico-arenosa. Já a Formação Vila Maria é formada por pelitos de cor vermelha e micáceo passando a arenito em sua porção superior, com a presença de estratificação cruzada o tipo *hummocky* e gretas de contração neste nível.

Esta sucessão de fácies representa inicialmente um primeiro ciclo transgressivo-regressivo de uma sedimentação com característica cratônica e um registro de natureza predominantemente marinha. Os pelitos da Formação Santa Maria representariam o ponto máximo da inundação no Siluriano.

A Supersequência Paraná, com espessura estimada em 800 metros, é subdivida em duas unidades litoestratigráficas: a Formação Furnas e a Formação Ponta Grossa. A primeira é caracterizada em sua parte basal por rochas conglomeráticas transicionando para arenitos médios a grossos. Em seu topo é dominado por um aumento contínuo de argilitos se enriquecendo gradativamente em matéria orgânica (folhelhos marinhos). Percebe-se no Devoniano a ausência de registros regressivos na sequência. Outro fator importante é a presença de hiato deposicional de 50 Ma devido à Orogenia Eoherciniana (MILANI, 1997). Esta sequência representaria um mar restrito que seria resultado do soerguimento do Arco de Assunção.

A série Permo-Carbonífera é constituída, da base para o topo, pelas seguintes Formações: Campo do Tenente, Mafra, Rio do Sul e Aquidauana. A base é caracterizada por depósitos continentais que abruptamente passam para marinhos (Mafra e Rio do Sul). E a última formação refere-se a depósitos

continentais. Há registros neste período de feições glaciais, o que impediu registros expressivos.

A Supersequência Gondwana I (MILANI et al., 2007)) é constituído pelas seguintes Formações: Rio Bonito, Palermo, Irati, Serra Alta, Rio do Rasto, Teresina e Pirambóia. A Formação Rio Bonito, célebre devido ao interesse carbonífero, é resultante de possantes depósitos deltaicos e constituída de arenitos finos, siltitos e siltitos carbonosos, onde as camadas de carvão encontram-se em padrão retrogradacional (de Sul para Norte). A Formação Palermo é representada pelos litotipos: siltitos e siltitos arenosos cinza-amarelados. Ressalta-se ainda a presença de arenitos finos, lenticulares com estratificação do tipo *hummocky*. E por fim, folhelhos cinza-escuros o que representaria o máximo de inundação da Supersequência. A Formação Irati é constituída por carbonatos, evaporitos e folhelhos betuminosos ricos em matéria orgânica, evidenciando neste caso ambiente marinho restrito. A Formação Serra Alta é um pacote de folhelhos laminados resultados do “afogamento” do golfo Irati.

A Supersequência Gondwana II estão relacionados ao registro Triássico da bacia sendo fortemente associada aos pelitos lacustresossilíferos da Formação Santa Maria e ao Permiano da Formação Sanga do Cabral. Esta litologia está fortemente associada a aportes progradacionais arenosos. Estes registros parecem representar uma alternância de ambiente ora lacustre, ora eólico, ora fluvial (ZALÁN et al., 1990).

A Supersequência Gondwana III representam a deposição de sedimentos eólicos da Formação Botucatu e o evento magmático da Formação Serra Geral. O período Jurássico é caracterizado pela completa ausência de influência marinha e presença de um arenito de médio a fino, com elevada esfericidade, róseo, de estratificação cruzada tangencial de grande porte o que facilmente pode ser identificada como resultante de um ambiente desértico.

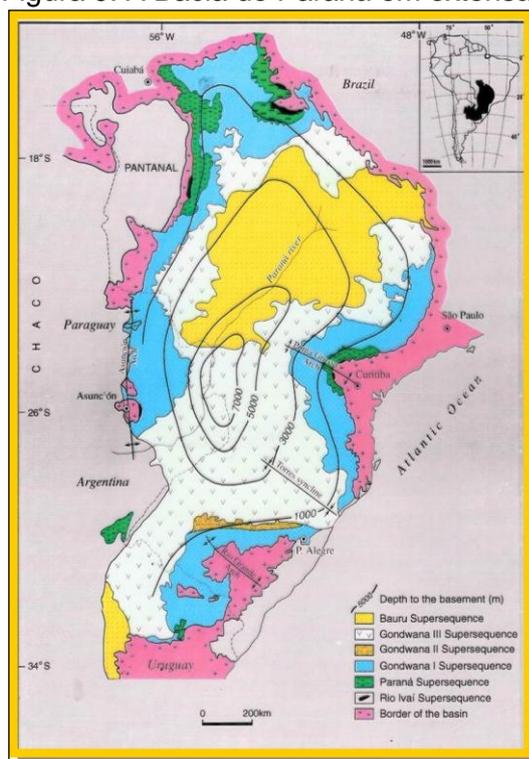
A evolução da Bacia do Paraná se extinguiu com a separação dos continentes África/América do Sul, há aproximadamente 115 Ma.

Entre as características tectono-estruturais pode-se ressaltar a estruturação herdada do embasamento, onde a possível origem da bacia estaria ligada a estes grandes lineamentos tectônicos, que teriam as seguintes orientações principais: NW-SE, NE-SW e E-W (ZALÁN et al., 1990). Na direção NW-SE, zonas de falhas foram reativadas durante a fragmentação do Gondwana. Os padrões de falhas NE estão inseridos numa única zona de falha onde o eixo do Arco de Ponta Grossa está localizado e apresentam ainda deformação intensa. Já os lineamentos E-W

ainda não foram objetos de estudo e são pouco compreendidos. Entende-se que a primeira fase de subsidência (Devoniana e Siluriana), foi produto de uma sedimentação de margem passiva do golfo. A presença de hiato deposicional parece estar relacionada com uma transição para um ambiente colisional, o que explicaria o Arco de Assunção. A segunda fase (Permo-Carbonífera) ocorre com o derretimento das geleiras e a possível subsidência provocada pelo aporte destas. O soerguimento (Orogenia Finiherciniana) diminui os registros sedimentares deste período. Durante o Triássico-Jurássico não houve eventos tectônicos de subsidência, com dunas eólicas preenchendo os últimos baixos.

Posteriormente ao magmatismo da Formação Serra Geral houve a deposição da Supersequência Bauru, motivo pelo qual alguns pesquisadores nomeiam esta bacia pelo mesmo termo.

Figura 9. A Bacia do Paraná em extensão



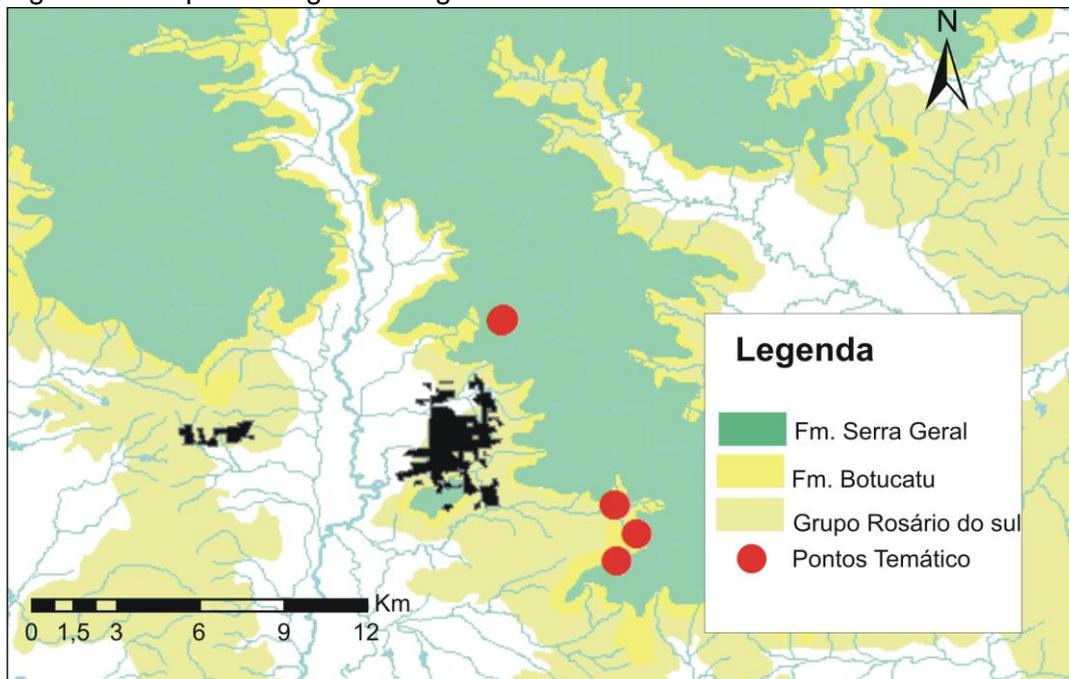
Fonte: MILANI, 1997.

6.3. GEOLOGIA DA REGIÃO DE ESTUDO

A região de Santa Cruz do Sul é conhecida no meio geológico devido à imponente dos corpos aflorantes da Formação Botucatu (Morro da Cruz). Sobreposto a este depósito tem-se a ocorrência de basaltos da Formação Serra Geral que possivelmente é pertencente ao fácies Gramado (Fig. 10), tendo em vista que é o primeiro derrame. De maneira geral, os corpos aflorantes que são motivos de estudo podem ser classificados em dois tipos de morfologia de derrames (WAICHEL; LIMA; SOMMER, 2006): Pahoehoe (ponto 63.1) e a'a (pontos A, B, 41 e 79) (Fig. 11).

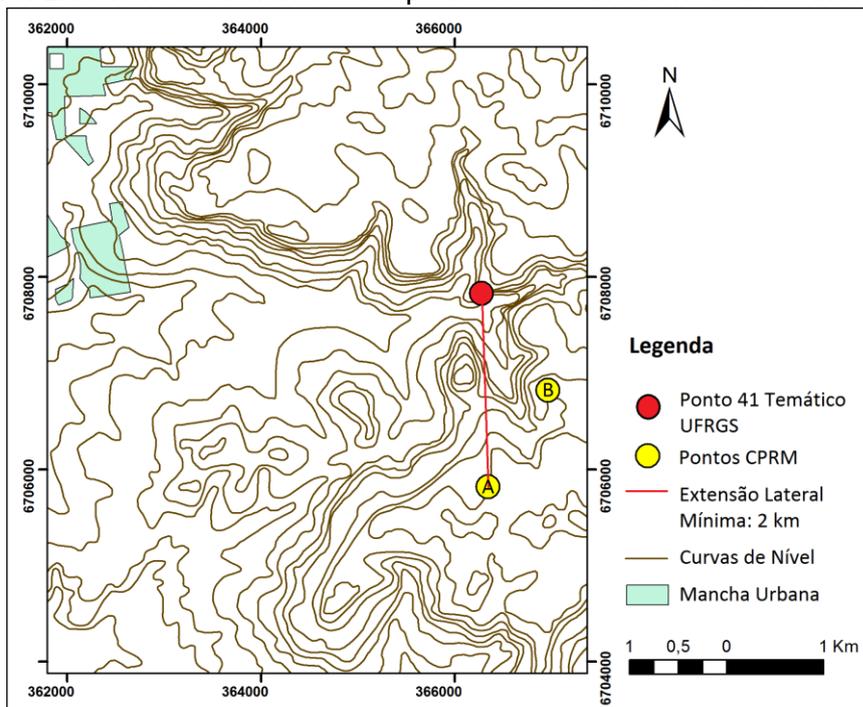
As relações de campo permitem afirmar que os pontos AB e 41 são de um mesmo derrame com zona de topo irregular do tipo a'a'. O mesmo não pode ser afirmado em relação ao ponto 79 (pedreira Ouro Preto) tendo em vista a distância e principalmente a geomorfologia do corpo que apresenta uma geometria "dômica". Ademais, macroscopicamente, a rocha pertencente ao derrame 2 local apresenta algumas diferenças com o primeiro derrame. Portanto, os pontos 79 e 63.1 não parecem correlacionados em sua gênese com os demais.

Figura 10. Mapa Geológico da região estudada



Fonte: O autor.

Figura 11. Extensão de derrame até a pedra desativada no bairro Arroio Grande



Fonte: O autor.

7. CLASSIFICAÇÃO DE IMAGENS DIGITAIS UTILIZANDO O ENVI 4.3

As fotografias digitais realizadas no ponto 63.1 e ponto 79 representam uma secção do afloramento, que indicam uma representação do conteúdo de matriz/região zeolitizada nos afloramentos conforme descrito no capítulo de metodologia. O primeiro ponto apresenta morfologia de derrame basáltico do tipo *Pahoehoe* e segundo do tipo *A'a* (Waichel et al 2006).

O software Envi possui a propriedade de classificação espectral das três bandas (RGB) atribuindo a cada pixel da fotografia esses três valores, constituindo desta forma uma espécie de cota digital. O princípio no momento de registro de imagens é semelhante ao sensor de uma imagem de satélite. A câmera fotográfica possui sensores com filtros que dividem os comprimentos de onda das bandas do vermelho, verde e do azul e geram uma composição colorida no espaço RGB. A luz incide sob a superfície e esta reflete as ondas eletromagnéticas nos diferentes comprimentos de onda, conforme as propriedades físico-químicas dos alvos. O sensor (câmera fotográfica) detecta o nível de energia que está recebendo nas 3 bandas (RGB). Entretanto, em uma imagem de satélite é possível transformar esta variável e calcular a energia luminosa (Watts/m^2) a partir de equações matemáticas apropriadas. Neste caso, foi utilizado Número Digital (ND) relacionado à energia refletida do alvo.

Através da função *IsoDATA* do programa é possível realizar através de um classificador não supervisionado com capacidade de agrupar pixels com intensidades semelhantes de refletância. *IsoDATA* é um método automático de classificação que possui um excelente desempenho na diferenciação dos possíveis alvos. Portanto, o trabalho se baseia no agrupamento das intensidades dos níveis de cinza na imagem digital.

O procedimento para classificação de cada imagem foi realizado da seguinte forma: com a imagem de interesse já carregada, na barra de menus do programa foi selecionado o item *classification, unsupervised, IsoDATA* (Fig. 12) em seguida abriu-se uma caixa de diálogo onde foi escolhido o número de classes, no caso quatro, e número de interações (cinco) em seguida foi criado um arquivo. Para a quantificação dos resultados foi utilizada a função *quick stat*.

O número de classes foi escolhido em função da observação dos afloramentos, onde ocorrem 4 classes: cavidades preenchidas por zeolitas, cavidades vazias, matriz e sombra. O resultado apresentado foi satisfatório. Foram identificadas agrupamentos de cavidades preenchidas por zeolitas e/ou quartzo (cor amarela), embora estes minerais não tenham sido discriminados. Na identificação das cavidades não preenchidas (cor azul), houve mistura com sombras (cor vermelha), resultando em sobreposição destas 2 classes. A matriz foi classificada na cor verde, havendo uma pequena confusão quando esta possuía minerais alterados. Neste caso, os pixels foram classificados como cavidade não preenchida (cor azul). No entanto, este tom de azul é facilmente discriminado, pois ocorre como halos em volta destes minerais alterados.

De maneira geral, os resultados foram os seguintes para derrames do tipo Pahoehoe (ponto 63.1, Tab. 2):

Tabela 2. Porcentagem na relação matriz basáltica/amigdalas (zeolita e/ou quartzo)

Foto*	Matriz basáltica (%)	Região zeolitizada (%)
1423	84,0	16,0
1444	83,1	16,9
1457	84,3	15,7
1415	83,4	16,3
1420	84,2	15,8
1422	82,6	17,4
1427	83,8	16,2
1429	85,3	14,7
1440	84,0	16,0
1467	85,6	14,4
1430	86,0	14,0

Fonte: Dados do autor.

Nota: Sinal convencional utilizado:

* Fotos com numeração crescente estão mais a SW no afloramento.

As quantificações analisadas *a posteriori* para o derrame do tipo *Aha* (ponto79) pelo programa ENVI 4.3 ficaram assim constituídas (Tab. 3):

Tabela 3. Porcentagem na relação Matriz basáltica/Amígdalas (Zeolita e/ou quartzo)

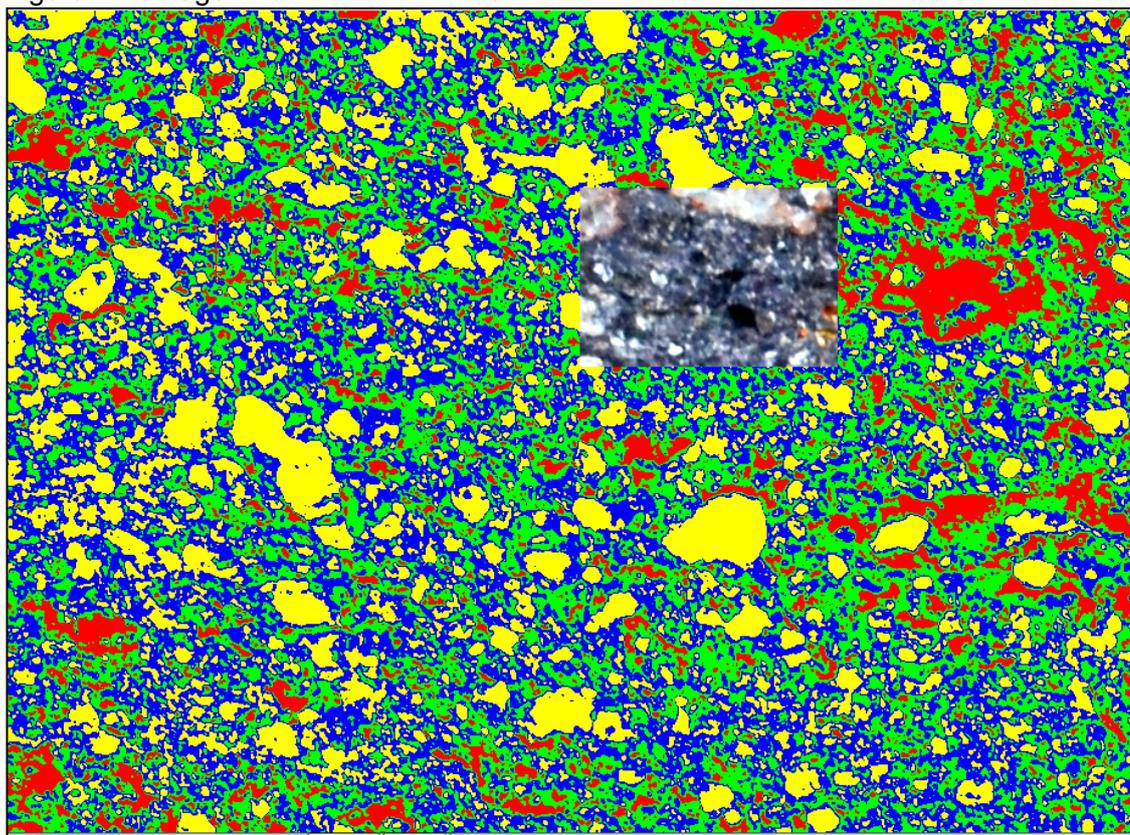
Foto/Subponto	Matriz basáltica (%)	Região zeolitizada (%)
1576/B	86,1	13,9
1581/C*	87,3	12,7
1590/C*	86,4	15,4
1592/G	85,8	14,2
1599/D	82,1	17,9
1606/E	83,5	16,5
1611/F	85,1	14,9

Fonte: O autor.

Nota: Sinal convencional utilizado:

Subponto C com duas secções aflorantes bem próximas. Os subpontos A e H foram os pontos de coleta de amostras.

Sugere-se classificação orientada a objeto como continuidade desta pesquisa.

Figura 12. Imagem *IsoDATA*

Exemplo de classificação, com detalhe de imagem para efeitos comparativos

8. LITOQUÍMICA

As rochas do projeto foram submetidas à análise de rocha total, onde serão apresentados os valores obtidos, bem como a importância de cada elemento para a atividade agrícola, suas ocorrências geológicas, minerais formadores, origem e a classificação de Goldschmidt para os elementos (Fig. 13).

Figura 13. Tabela periódica de elementos segundo Goldschmidt

GROUP	Goldschmidt's Classification																	
IA	IIA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB		Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				Ac	Th	Pa	U	Nu	Pu									

 <i>Lithophile</i>	 <i>Siderophile</i>	 <i>Chalcophile</i>	 <i>Atmophile</i>
 <i>Macronutrientes</i>	 <i>Micronutrientes</i>		

Fonte: WHITE, 2007.

Nota: Modificado pelo autor.

NITROGÊNIO

O elemento é o principal constituinte da atmosfera (78%), por isso a classificação de Goldschmidt como atmófilo (mais abundantes no Sistema Solar), sendo também o quarto elemento na composição dos vegetais. É um gás inerte em condições normais, por isso a fixação do nitrogênio de sua forma gasosa (N₂) por microrganismos é um processo extremamente complexo. Nenhum animal ou planta tem a capacidade da utilização deste composto como nutriente devido à ligação tripla entre esses dois átomos. Estas bactérias conhecidas como diazotóricas são capazes de quebrar esta ligação e transforma-la em amônia (NH₃), forma capaz de ser absorvida pelos vegetais. De modo geral, este processo ocorre numa estrutura

situada no córtex radicular das plantas conhecido como nódulo. Neste ambiente as bactérias se diferenciam em bacteroides, formando então leghemoglobina, nitrogenase, e o processo de fixação biológica se inicia primeiro produzindo NH_3 e posteriormente NH_4^+ (ZAMBUDIO, 2012). O nitrogênio é considerado uma dos 31 elementos mais abundantes em rochas magmáticas (BAUR, 1972). As concentrações de N estão relacionadas a forma NH_4 e estão relacionados a rochas sedimentares ricas em matéria orgânica. E em alguns casos, metassedimentos (pelitos) com a presença de amônio concentrado em micas (Tab. 4). Entretanto, nos derrames constantes neste trabalho este elemento não será considerado.

Tabela 4. Nitrogênio nas rochas

Rocha	N(PPM) MG Kg ⁻¹
Granito	21
Basaltos	30
Ultramáficas	14
Arenitos e grauvacas	150
Calcários	70
Carvão	2.000-3.000
Folhelhos	600

Fonte: BOYD, 2001.

FÓSFORO

O Fósforo é um não metal pertencente ao grupo 15 da tabela periódica que geralmente se une a outros elementos (não metais) através de ligações covalentes. Possui características menos reativas que o grupo dos halogênios e bem menos solúvel quando comparado com estes. É considerado um dos elementos maiores com capacidade de formar minerais.

Existem mais de 200 tipos de minerais de fosfato. Os principais tipos de minerais de fosfato no solo são os grupos dos fosfatos cálcicos e o grupo da apatita. Este último, representado por: Flúor-Apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) (associada às rochas ígneas e carbonatitos), hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (encontrados em depósitos biogênicos embora encontrada em alguns depósitos sedimentares); Francolitas ($\text{Ca}_{10-x-y}\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_2$) (sedimentar de fundo oceânico) e carbonato hidróxido-apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_z(\text{OH})_2$) comumente encontrado em cavernas ou ilhas na forma de guano.

A presença do fósforo é responsável pelo desenvolvimento e reprodução dos vegetais sendo absorvido pelas raízes nas formas iônicas H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}

(CHAVES; OBA, 2004). Ademais, auxilia nos processos de armazenagem e utilização de energia, promove o crescimento de raízes e melhora o desenvolvimento dos frutos e a qualidade dos grãos (DIAS; FERNANDES, 2006).

Os teores de P_2O_5 nos derrames estudados constam na Tabela 5.

Tabela 5. Teor de P_2O_5 nos derrames

Pontos	Derrames	Porcentagem em peso	Número da amostra
AB-41	D1	0,18	MB-51
	D2	0,2	MB-41.4
79	D1	*	
	D2	0,2	MB-83
63.1	Lobos de derrame	0,21	MB-65.3

Fonte: O autor.

Nota: Sinal convencional utilizado:

*Não aflora no ponto visitado.

POTÁSSIO

O Potássio pertence ao grupo dos elementos alcalinos (Grupo 1 A) com intensa capacidade de mobilidade. Nos processos de lixiviação é o primeiro a sair das estruturas dos minerais devido à distribuição de seus elétrons longe do núcleo (nível azimutal: s) e tende a ceder esta partícula. Geralmente, forma ligações químicas iônicas, instáveis e altamente solúveis. Sua eletropositividade o transforma em grande agente poluidor. Na classificação de Goldschmidt é considerado elemento litófilo de grande raio iônico (LILE).

O potássio é um macroelemento essencial para o desenvolvimento das plantas em quantidades parecidas ao do nitrogênio e é um importante catalizador de enzimas e age no transporte de carboidratos. A concentração de K nas plantas é mais necessária nos seus estágios iniciais de desenvolvimento. Ademais, o elemento é um grande controlador do uso da água nos vegetais, sendo extremamente móvel dentro das hastes destes organismos. O potássio controla o equilíbrio de cargas no interior das células vegetais e regula a entrada de água (DIAS; FERNANDES, 2006).

Muito do K disponível na crosta é incorporado à estrutura dos minerais silicáticos (quartzo, feldspatos, micas, piroxênios e olivina), explicando a grande quantidade do elemento em rochas graníticas e riolíticas quando comparadas aos basaltos e ultramáficas. Proporcionalmente, o K é encontrado nos seguintes

minerais: leucita, k-feldspato, biotita, muscovita, glauconita e illita (STRAATEN, 2007). Na tabela 6 constam os teores de K_2O nos derrames.

Tabela 6. Teor de K_2O nos derrames

Pontos	Derrames	Porcentagem em peso	Número da amostra
AB-41	D1	1,61	MB-51
	D2	2,80	MB-41.4
79	D1	*	
	D2	2,54	MB-83
63.1	Lobos de derrame	2,32	MB-65.3

Fonte: O autor.

Nota: Sinal convencional utilizado:

*Não aflora no ponto visitado.

CÁLCIO E MAGNÉSIO

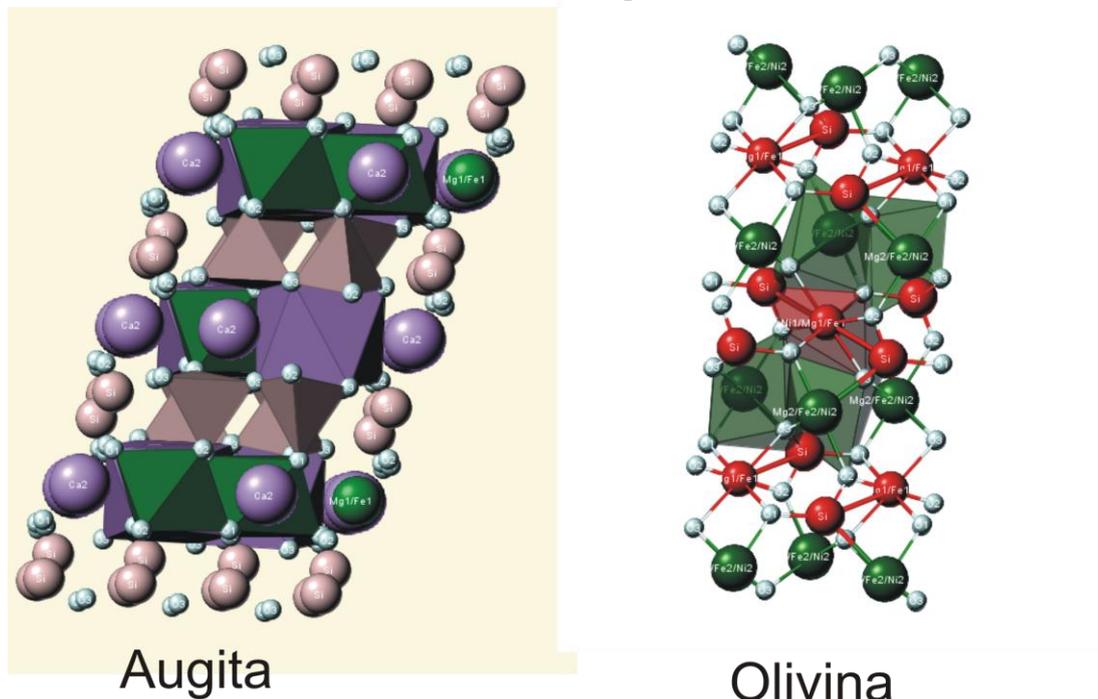
Cálcio e Magnésio são elementos pertencentes ao grupo 2 (alcalinos terrosos) da tabela periódica. São extremamente móveis, litófilos com afinidade com o material silicático. São conhecidos por serem elementos litófilos refratários, ou seja, resistentes ao processo de fusão do manto pertencendo ao resíduo de cristalização no momento da polimerização deste magma.

O Ca é um importante controlador das atividades das raízes, atua no metabolismo e manutenção da parede celular dos vegetais. O cálcio também inibe a retrogradação, a passagem de fósforo solúvel para fosfato de ferro e fosfato de alumínio, em solos ácidos (clima tropical) processo pelo qual diminui a absorção das plantas para este elemento (CHAVES; OBA, 2004). O Mg atua na síntese de proteínas, ativação de enzimas e na absorção do fósforo.

Os principais minerais não silicatados com significativas proporções destes elementos são: calcita, dolomita, anidrita, gipso e apatita. Dentre os silicatados destacam-se o diopsídio, epidoto, anortita, hornblenda, tremolita e olivinas (Fig. 14).

Os teores de MgO nos derrames estudados constam na Tabela 7.

Figura 14. Estrutura da Clinopiroxênio Augita e entrada de alguns micronutrientes nos sítios cristalográficos



Fonte: webmineral.com

Nota: Modificado pelo autor.

B: Estrutura da olivina e posicionamento dos microelementos Fe e Mg de maneira aleatória M1/M2.

Tabela 7. Teor de MgO nos derrames

Pontos	Derrames	Porcentagem em peso	Número da amostra
AB-41	D1	5,83	MB-51
	D2	2,98	MB-41.4
79	D1	*	
	D2	3,34	MB-83
63.1	Lobos de derrame	3,02	MB-65.3

Fonte: O autor.

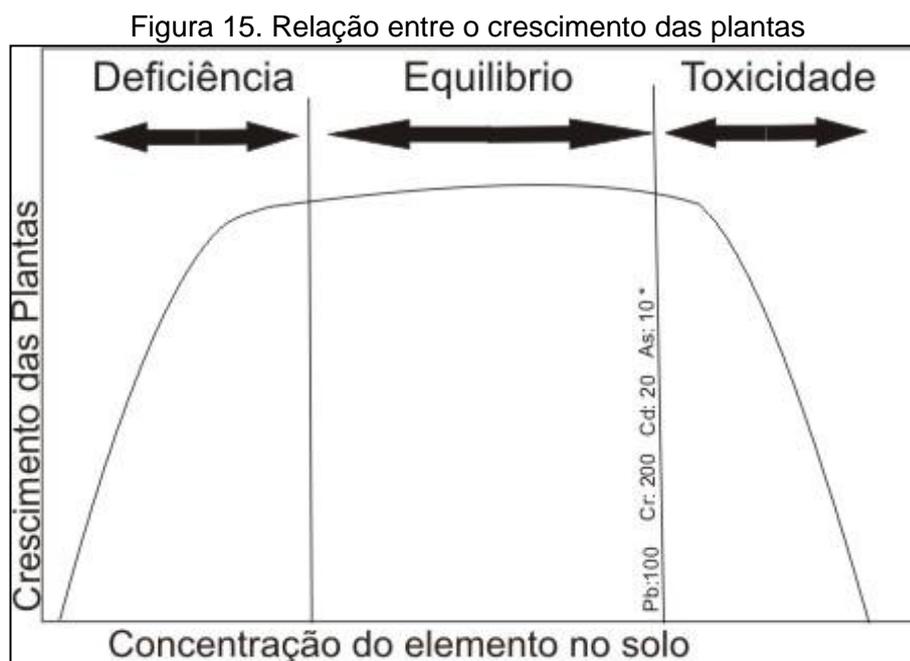
Nota: Sinal convencional utilizado:

*Não aflora no ponto visitado.

MICRONUTRIENTES

Os principais micronutrientes são: boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco. Os outros micronutrientes (elementos-traço) terão sua importância vinculada às culturas e aos diferentes tipos de solos. Todos são essenciais para o desenvolvimento dos vegetais. São chamados de micronutrientes porque são utilizados em quantidades muito menores que os macronutrientes, sendo considerados elementos traços (concentração em ppm) em análises de

rocha total. De maneira geral, entram na estrutura dos minerais devido ao fenômeno de diadoquia. Ou seja, um elemento de menor importância substitui um elemento de maior importância através de substituições catiônicas em sítios específicos ou em defeitos na estrutura cristalina (solução sólida com omissão). Estes elementos são estudados por uma vasta gama de profissionais desde geoquímicos, geólogos de exploração a médicos e nutricionistas. Desta interação surgiu o conceito de que para se obter um solo tido como saudável estes elementos deveriam estar em equilíbrio. Ou seja, nem em excesso (toxicidade), nem em concentrações insuficientes. Baseado nestes princípios, o Ministério da Agricultura instituiu a Instrução Normativa nº 27, de 5 de Junho de 2006, para regulamentar o uso de pó de rocha (rochagem) em lavouras definindo concentrações máximas permitidas para alguns destes elementos (Fig. 15).



Fonte: STRAATEN, 2007.

Nota: Adaptado pelo autor.

Elementos traços tóxicos têm valores retirados da Instrução Normativa nº 27 do Ministério da Agricultura (unidades em ppm).

O boro é considerado um elemento raro nas rochas em geral. Nas rochas sedimentares marinhas (folhelhos com alta concentração de matéria orgânica), geralmente o B substitui o Al^{+3} e Si^{+4} nos tetraedros das ilitas. Boro também é encontrado no grupo das turmalinas formadas em rochas ígneas de alta temperatura em contato com o granito, em greisen, em pegmatitos e depósitos do

tipo escarnitos. Entretanto, a turmalina é um mineral insolúvel. A deficiência de B pode causar deformações nas plantas (STRAATEN, 2007).

Cloro pertence ao grupo dos halogênios (grupo 17) sendo altamente eletronegativo e reativo. Quando se liga a outro elemento normalmente forma uma ligação iônica e, portanto fortemente solúvel. O íon Cl^- é importante agente fotossintético e regulador de entrada de água nas plantas e extremamente móvel na estrutura celular vegetal e serve como agente de transporte dos íons K, Ca e Mg. Outra propriedade é a realização de atividade enzimática (MENGEL; KIRKBY, 2001). O excesso deste elemento pode reduzir a disponibilidade de água no meio. Em rochas ígneas este elemento estará presente nas apatitas.

Cobre é considerado um elemento calcófilo. Estes têm como principal característica a afinidade química com o grupo do enxofre. Geralmente se ligam a outros elementos através de ligações covalentes. Os líquidos sulfatados são enriquecidos no manto, formando cadeias de polímeros grandes que serão imiscíveis no líquido silicático. Portanto, rochas mais básicas como os basaltos possuem maior concentração de cobre que as ácidas. Este elemento é importante para os vegetais para a absorção do nitrogênio (MENGEL; KIRKBY, 2001). Sua deficiência pode causar um mau desenvolvimento das folhas. Em altas concentrações pode contaminar peixes e rebanhos.

O Ferro é um elemento siderófilo, possui certa afinidade com a fase líquida metálica e está concentrado no núcleo (WHITE, 2007). É um dos elementos maiores formadores de minerais. Apesar do Fe ser um micronutriente essencial para a fotossíntese das plantas, em solos tropicais existe uma enorme disponibilidade deste elemento. Sua mobilidade é muito baixa (devido a barreiras geoquímicas) e está presente nos minerais ferromagnesianos como a olivina e piroxênios dos basaltos.

Manganês está presente nos magmas como íon Mn^{2+} e nesta forma substitui nas estruturas cristalinas o Fe^{+2} , Mg^{+2} ou Ca^{+2} . Porém, este último caso é mais raro devido a diferença de eletronegatividade entre os dois elementos. Rochas com maior concentração de minerais ferromagnesianos tendem a apresentar maiores teores deste elemento traço. O Mn é ativador de enzimas catalíticas nas atividades respiratórias das plantas, outra função do elemento é de acelerar a germinação e a maturidade destes organismos (WHITEHEAD, 2000).

Molibdênio é o elemento encontrado em maior quantidade nas rochas graníticas. Ocorre frequentemente em pegmatitos e veios hidrotermalizados. Presente como subproduto de depósitos do tipo pórfiro de sulfetos de cobre. É

essencial para fixação do nitrogênio e antídoto para contaminação com metais pesados, e ainda é importante para o processo de redução do NO_3 para NH_4 , sendo componente estrutural das enzimas nitrogenadas (STRAATEN, 2007).

O Níquel é um elemento siderófilo que geralmente liga-se a outros elementos por ligações metálicas. O níquel tem mesma carga e raio iônico semelhante ao do Mg. No entanto, não existe troca nos minerais destes elementos, possivelmente porque o níquel comporta-se com raio efetivo menor do que o magnésio (MASON, 1971) e importante na quebra da uréia em amoníaco e CO_2 , diminuindo a toxicidade deste composto nas folhas das plantas (GERENDÁS; SATTELMACHER, 1997).

Zinco é um elemento calcófilo, e tende a se associar com o enxofre no magma e menor quantidade com As, Bi, Se e Te. Ocorre predominante em silicatos como os anfibólios, piroxênio, biotitas e minerais opacos, especialmente a magnetita. O íon Zn^{+2} substitui o Fe^{+2} ou Mg^{+2} na estruturas cristalinas dos minerais. Rochas félsicas têm baixas concentrações de Zn quando comparadas a rochas básicas. O Zn é importante para fotossíntese no crescimento dos vegetais (STRAATEN, 2007).

Cobalto tem quase o mesmo tamanho de raio iônico (0,72 Å) comparado com o íon Fe^{+2} (0,74 Å) estando presente nos compostos ferrosos devido a diadoquia. A razão Co:Fe é máxima nos primeiros minerais ferromagnesianos formados no magma, principalmente nas olivinas (MANSON, 1971). De maneira geral, Co não é essencial para as plantas, mas é essencial para o crescimento de bactérias fixadoras (*Rhizobium*) de nitrogênio em algumas leguminosas (MENGEL; KIRKBY, 2001).

Entre os elementos tóxicos que não são essenciais para as plantas pode-se destacar As, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Ni, Se e Zn. Esses elementos são naturalmente encontrados em baixa proporção nos solos. Entretanto, o uso inadvertido de pós de rocha em doses elevadas, sem a necessária avaliação de um profissional agrônomo ou geólogo, pode aumentar os teores destes elementos e ocasionar uma menor produtividade ou mesmo impactos ambientais difusos consideráveis no ecossistema local.

A formação do solo ou sua gênese do solo refere-se às mudanças relacionadas ao tempo quando o teor de um determinado componente mineral aumenta no meio. Este processo de mudança ocorre de maneira muito lenta. Entretanto, estes fenômenos serão catalisados por mudanças de pH e mudanças sazonais climáticas (alterações na disponibilidade de matéria orgânica). As

propriedades de alteração das rochas são governadas por cinco fatores fundamentais: material de origem, topografia, clima, tempo e biota (JENNY, 1941). Ou seja, a formação do solo (pedogênese) é resultado de um conjunto de intemperismos físicos, químicos e biológicos, embora fatores hidrológicos e humanos não possam ser descartados.

Cabe ressaltar que, em uma possível utilização dos derrames descritos neste trabalho com fins agrônômicos, nem todos os elementos e percentuais referidos (em rocha total) estarão disponíveis para a remineralização dos solos. Isso se deve aos diferentes comportamentos dos minerais devido as suas estruturas, textura e composição. De maneira geral, minerais cristalizados em alta temperatura tendem a resistir menos à alteração de maneira inversa a série de Bowen (Figura 16).

Figura 16. Estabilidade dos minerais segundo série de Goldich



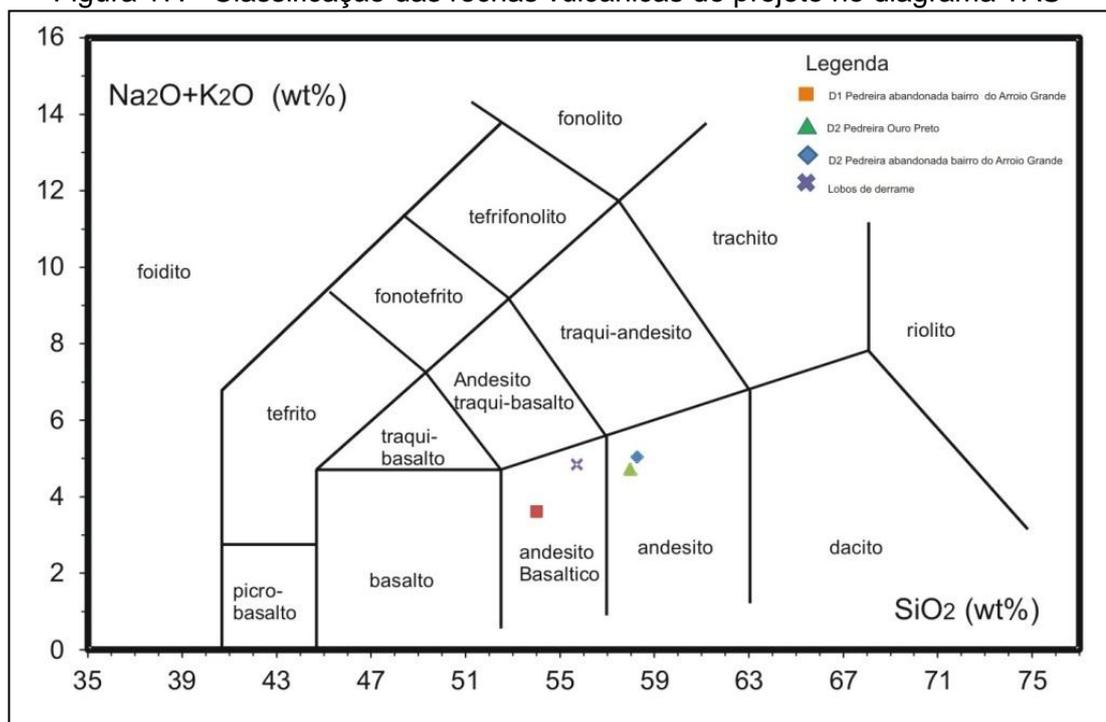
Fonte: TEIXEIRA et al., 2000.

DIAGRAMA TAS

Trata-se de uma classificação química das rochas vulcânicas baseada na perspectiva de uma simplificação da nomenclatura, facilitando à análise

petrográfica. Por vezes, o material vítreo fino na matriz da rocha impede uma classificação mais sofisticada. Este diagrama leva em consideração o conteúdo total de álcalis (Na_2O e K_2O) e o conteúdo total de sílica (SiO_2), ambos em percentagem de peso. A escolha de álcalis representa a relação de feldspatos (rochas da crosta com $M < 90$), notadamente os alcalinos. O conteúdo de álcalis vai aumentando à medida que ocorre a diferenciação, e o processo de orogênese vai ocorrendo ao longo do tempo geológico evidenciado por um aumento um progressivo do teor de K nas rochas. Este metassomatismo do manto é responsável pela remobilização, através da água, de elementos de baixo potencial iônico (carga/raio iônicos). Entre estes elementos destacam-se o K, Ba e Sr. As rochas analisadas plotaram no campo do andesito-basáltico no primeiro derrame da pedreira abandonada do bairro Arroio Grande e conjunto de lobos. O segundo derrame da pedreira Ouro Preto e da pedreira abandonada classificam-se como andesitos (Fig. 17). Estas rochas são de composição intermediária e saturadas em sílica. O K e Ca são altamente solúveis em soluções aquosas, portanto quaisquer tipos de alterações hidrotermais na rocha podem mascarar o verdadeiro resultado em sua classificação química. Todas as amostras apresentadas possuem índice de perda ao fogo menor que 2% (Tab. 8). Ressalta-se ainda que este diagrama não possibilita nenhum tipo de análise sob o ponto de vista genético.

Figura 17. - Classificação das rochas vulcânicas do projeto no diagrama TAS



Fonte: LE BAS, 1986.

Tabela 8. Resultados da quantidade de álcalis nas amostras em rocha total

(continua)

Amostras	Elementos maiores										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
D1 Pedreira Arroio Grande	54,02	14,66	10,74	0,16	5,83	8,26	1,99	1,61	1,29	0,18	1,0
D2 Pedreira Arroio Grande	58,29	14,00	10,05	0,15	2,98	6,19	2,23	2,80	1,31	0,20	1,6
D2 Ouro Preto	57,99	14,14	10,08	0,15	3,34	6,64	2,17	2,54	1,31	0,20	1,2
Lobos de Derrame	55,73	12,89	13,88	0,20	3,02	6,35	2,51	2,32	1,58	0,21	1,1

Amostras	Elementos traços										
	Ba	Be	Ce	Co	Cr ₂ O ₃	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Ga
D1 Pedreira Arroio Grande	336	1	57,1	33,4	0,039	0,027	0,3	5,43	2,77	1,48	16,0
D2 Pedreira Arroio Grande	451	<1	80,4	25,3	0,005	0,003	0,7	6,00	3,25	1,60	16,6
D2 Ouro Preto	480	<1	82,1	28,7	0,004	0,003	0,5	7,05	3,30	1,67	19,2
Lobos de Derrame	382	3	60,3	36,3	0,002	0,001	2,5	6,53	3,29	1,69	18,8

Amostras	Gd	Hf	Ho	La	Lu	Nb	Nd	Ni	Pr	Rb	Sc
D1 Pedreira Arroio Grande	5,88	4,0	0,99	26,9	0,42	11,5	28,6	85	6,62	41,9	31
D2 Pedreira Arroio Grande	7,05	5,8	1,15	38,2	0,49	15,3	34,0	<20	8,98	81,9	28
D2 Ouro Preto	7,57	5,3	1,17	39,6	0,49	16,0	33,5	<20	9,18	77,7	29
Lobos de Derrame	6,53	5,4	1,21	28,6	0,46	13,0	31,0	<20	7,21	77,6	32

Amostras	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	U	V	W	Y
D1 Pedreira Arroio Grande	5,39	<1	222,9	0,7	0,81	7,5	0,44	0,6	235	<0.5	27,7
D2 Pedreira Arroio Grande	7,31	<1	167,7	0,9	0,98	11,1	0,51	1,0	228	0,6	32,9
D2 Ouro Preto	7,09	<1	193,2	0,9	1,02	11,8	0,52	1,0	231	0,7	33,8
Lobos de Derrame	6,30	2	187,1	0,9	0,98	7,3	0,47	1,7	361	1,3	33,6

Amostras	Yb	Zr	Ag	As	Au	Bi	Cd	Cu	Hg	Mo	Ni
D1 Pedreira Arroio Grande	2,99	162,6	<0.1	0,6	<0.5	<0.1	<0.1	46,7	<0.01	0,4	35,5
D2 Pedreira Arroio Grande	3,54	208,2	<0.1	0,9	<0.5	<0.1	<0.1	32,9	<0.01	0,6	6,1
D2 Ouro Preto	3,54	233,6	<0.1	0,9	1,6	<0.1	<0.1	29,2	<0.01	0,7	6,5
Lobos de Derrame	2,96	186,4	<0.1	1,0	<0.5	<0.1	<0.1	63,3	<0.01	43,8	6,1

(conclusão)

Amostras	Pb	Sb	Se	Tl	Zn
----------	----	----	----	----	----

D1 Pedreira Arroio Grande	2,5	<0.1	<0.5	<0.1	27
D2 Pedreira Arroio Grande	3,6	<0.1	<0.5	<0.1	50
D2 Ouro Preto	3,9	<0.1	<0.5	<0.1	40
Lobos de Derrame	3,1	<0.1	<0.5	<0.1	51

Fonte: O autor.

Nota: Sinal convencional utilizado:

Em verde: macronutrientes;

Em amarelo: micronutrientes;

Em vermelho: elementos tóxicos para os vegetais.

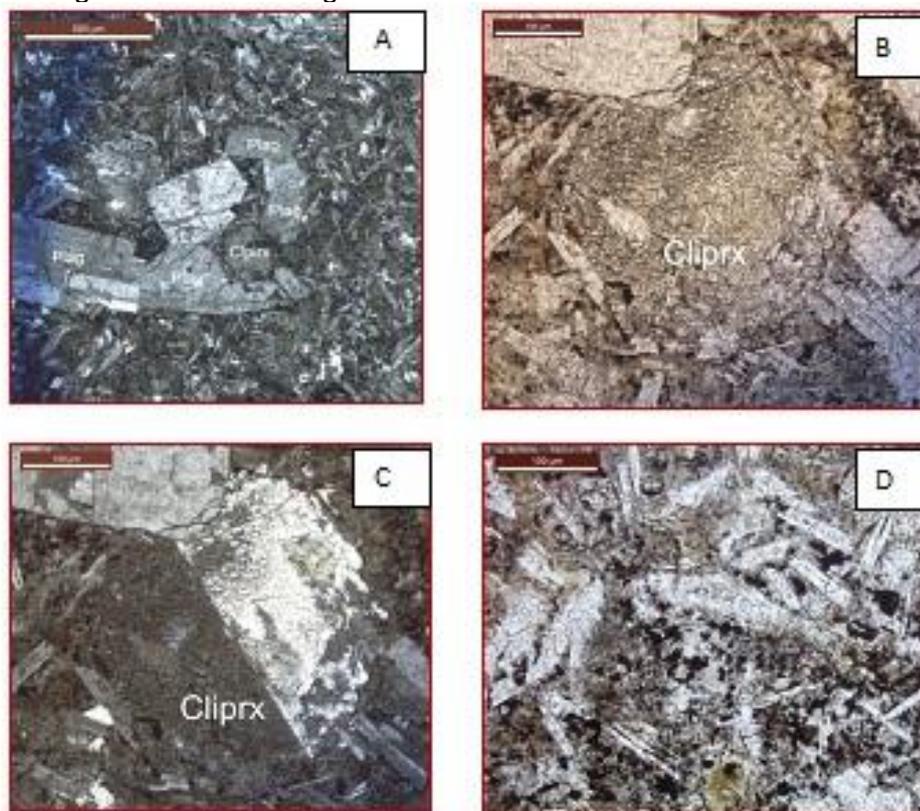
Óxidos maiores em percentagem em pesos e menores em ppm.

9. PETROGRAFIA

D1 PEDREIRA ARROIO GRANDE

Rocha hipocristalina de cor cinza escura com fenocristais de piroxênios e plagioclásios, apresenta textura afanítica e microcristalina com matriz porfiritica com fenocristais de piroxênios e plagioclásio estes com dimensões variando de 0,8 a até 2 mm. Na análise microscópica foi identificados piroxênios com extinção oblíqua de baixo ângulo e com pleocroísmo médio. Pelo método da macla polissintética, os fenocristais de plagioclásio foram determinados como andesina. Estes minerais apresentam textura glomeroporfiritica nos fenocristais. A matriz tem domínios de devitrificação de dois tipos, um amarelo e outro castanho. Plagioclásios euédricos e tabulares e os clinopiroxênios possuem bordas oxidadas. Olivina como acessórios e alguns domínios com argilo-minerais e seladonita como mineral de alteração. Clinopiroxênios subédricos a euédricos oxidando para minerais opacos. Estes são anédricos a esqueletais. Na matriz encontram-se disseminados vários minerais incolores fibro-radiados com birrefringência baixa, provavelmente zeolitas. Apatitas como mineral acessório, com relevo mais alto, formando feixes de “agulhas”. A rocha classifica-se petrograficamente no diagrama QAPF no campo dos basaltos (Fig. 18). Rocha compacta sem quaisquer arranjos dos minerais.

Figura 18. Fotomicrografia da amostra D1 Pedreira Arroio Grande



Fonte: O autor.

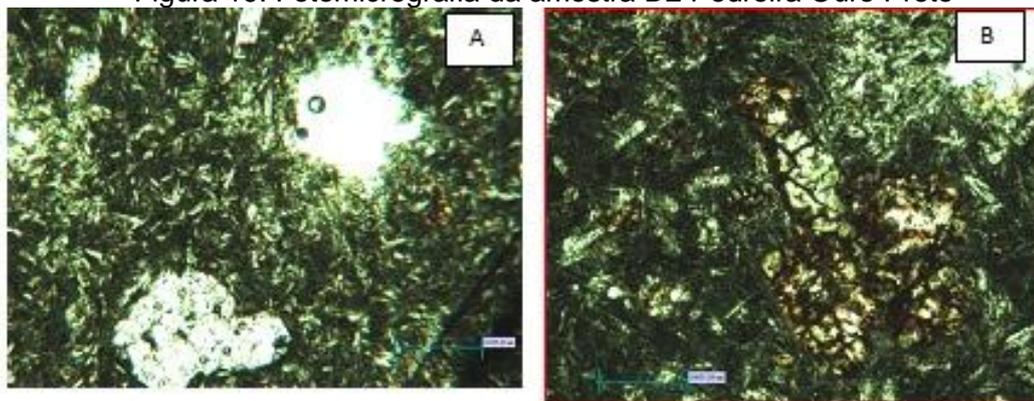
Nota: A: Textura glomeroporfiritica; B: Clinopiroxênio augita em LN; C: Clinopiroxênio augita com macla simples em LP; D: Minerais opacos anédricos.

D2 PEDREIRA OURO PRETO

Rocha vulcânica hipocristalina de cor cinza escura com níveis cinza claro apresenta fenocristais de piroxênios e plagioclásios, apresenta textura afanítica e microcristalina com matriz porfiritica com fenocristais de plagioclásio e piroxênios pórfira com fenocristais de plagioclásios medindo entre 0,8mm até 2 mm. Os clinopiroxênios apresentam dimensões variando de 1 mm até 1,6 mm em uma matriz microcristalina. Nas observações em lamina foi perceptível a textura glomeroporfiritica . Plagioclásios em processos de argilização não apresentando clivagem bem definida nos minerais. Alguns fenocristais de olivina encontram-se deformados e anédricos. Algumas cavidades são preenchidas por carbonatos. Fenocristais de plagioclásio apresentam-se arredondados com bordas reabsorvidas e algumas com estrutura esqueletal e definidos através do método da macla da albita, definidos como oligoclásio. Os piroxênios são de dois tipos; um incolor e sem pleocroísmo, minerais menores disseminados na matriz e o outro com

pleocroísmo médio nos fenocristais. Possivelmente a rocha possui os clinopiroxênios augita e pigeonita. Em sua maioria com algum tipo de oxidação nas clivagens e bordas. Foi observado quartzo intersticial em alguns casos. A rocha é plotada no diagrama do QAPF no campo dos andesitos (Figs. 19 e 20). Rocha compacta sem qualquer orientação dos minerais.

Figura 19. Fotomicrografia da amostra D2 Pedreira Ouro Preto



Fonte: O autor.

Nota: A - Fenocristais de plagioclásio anédricos e olivina, quartzo tardio preenchendo cavidades (nicóis paralelos); B: Olivina com oxidação nas fraturas (LN).

Figura 20. Fotografia de matacão da Pedreira Ouro Preto.



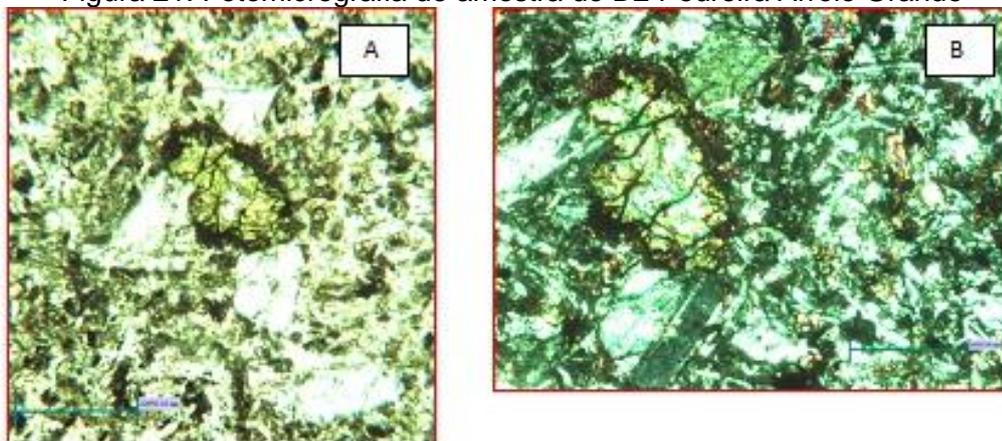
Fonte: O autor.

Nota: Rocha andesítica com intercalação de níveis cinzas claros e escuros.

D2 PEDREIRA ARROIO GRANDE

Rocha hipocristalina de cor cinza escura com fenocristais de piroxênios e plagioclásios, apresenta textura afanítica e microcristalina com matriz porfírica com fenocristais de plagioclásio e piroxênios Rocha vulcânica afanítica com matriz porfírica, com predomínio de fenocristais félsicos (plagioclásio) e dois tipos de fenocristais máficos. Os fenocristais de olivina variam de 1,5 mm até 2,5 mm em suas dimensões (Fig. 21). E fenocristais de piroxênio variando de 1 até 2 mm. São provavelmente minerais de augita. Não foi observado outro tipo de piroxênio. Em grande parte da amostra ocorre oxidação nas clivagens e bordas. Os fenocristais de plagioclásio têm em sua maioria dimensões aproximadas de 2,5 mm. A classificação da rocha no diagrama QAPF é basalto. Rocha compacta sem qualquer textura de orientação dos grãos.

Figura 21. Fotomicrografia de amostra do D2 Pedreira Arroio Grande



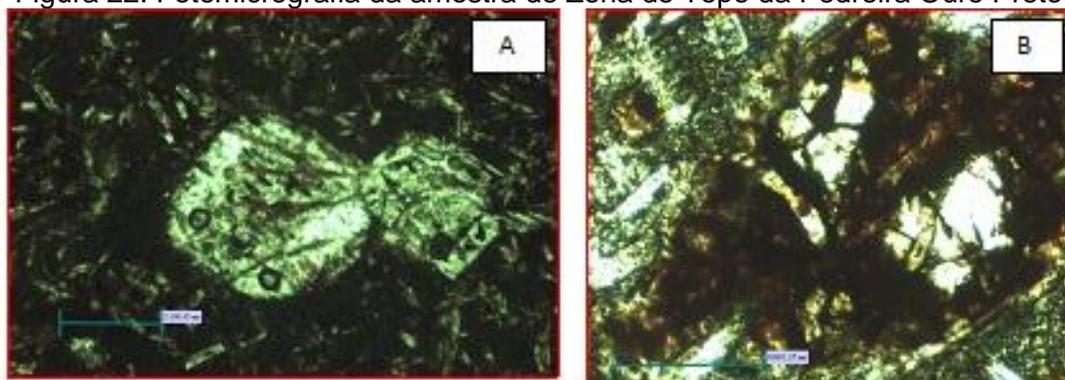
Fonte: O autor.

Nota: Olivina com bordas oxidadas em nicóis paralelos 2X (esquerda) e em nicóis cruzados 4X (direita)

ZONA DE TOPO PEDREIRA OURO PRETO

Rocha hipocristalina de cor cinza escura com fenocristais de piroxênios e plagioclásios, apresenta textura afanítica e microcristalina com matriz porfiritica com fenocristais máficos (piroxênios) observados em lamina maclados com dimensões variando de 1 até 2 mm, anédricos com reabsorção nas bordas. Olivinas sofrendo oxidação em suas bordas (Fig. 22). Na lâmina petrográfica foi identificado dois tipos de piroxênio, um incolor e sem a propriedade de pleocroísmo nos cristais menores da matriz (provavelmente pigeonita) e outro pleocroíco e com extinção oblíqua (provável augita). Em alguns casos completamente oxidados. Os plagioclásios são tabulares subédricos a anédricos, alguns com textura poiquilítica. Determinados grãos com teor de An de andesina, mas o que predomina é oligoclásio. Plota no campo dos andesitos no diagrama QAPF. Rocha compacta sem qualquer orientação de minerais.

Figura 22. Fotomicrografia da amostra de Zona de Topo da Pedreira Ouro Preto.



Fonte: O autor.

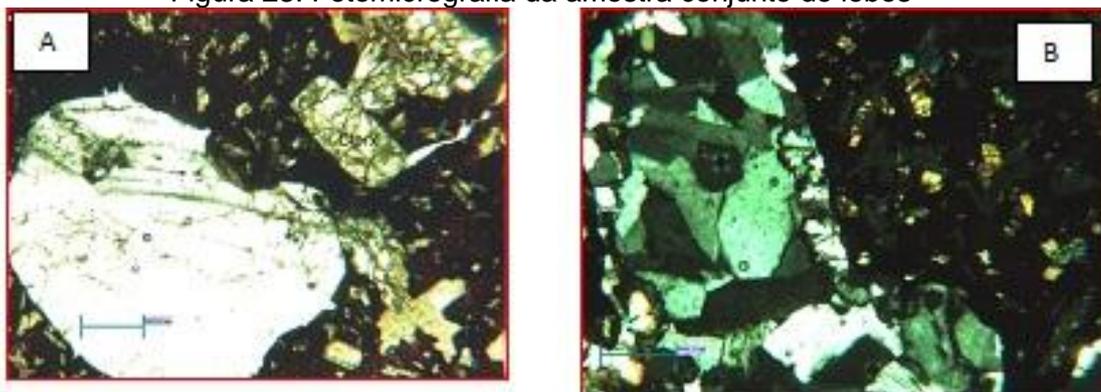
Nota: A: Plagioclásios anédricos reabsorvidos LP 4X; B: Fragmento de olivina oxidada LP 10X.

LOBOS DE DERRAME

Rocha hipocristalina de cor cinza-avermelhado com fenocristais de piroxênios e plagioclásios, apresenta textura afanítica e microcristalina com matriz porfiritica com textura amigdaloidal e em alguns locais com predominância coalescência de cavidades (Fig. 24). Estas cavidades são preenchidas com quartzo cristalizado na primeira fase (formando drusas) nas bordas e preenchimento por zeolitas (fibro-radiadas) numa segunda fase de cristalização, raramente calcita. Na matriz predomina fenocristais de clinopiroxênio e recorrentes olivinas (algumas completamente substituídas pela oxidação). Suas dimensões variam de 1 até 2

mm. Os plagioclásios estão alterados e não se distingue sua macla polissintética, porém mantem sua forma tabular. A microscopia se definiu o teor de An o plagioclásio sendo classificado como oligoclásio. Textura glomeroporfiritica em alguns casos. A coalescência de cavidades é comum na lâmina (Figs. 23 e 24).. No diagrama QAPF amostra pode ser classificada como basalto.

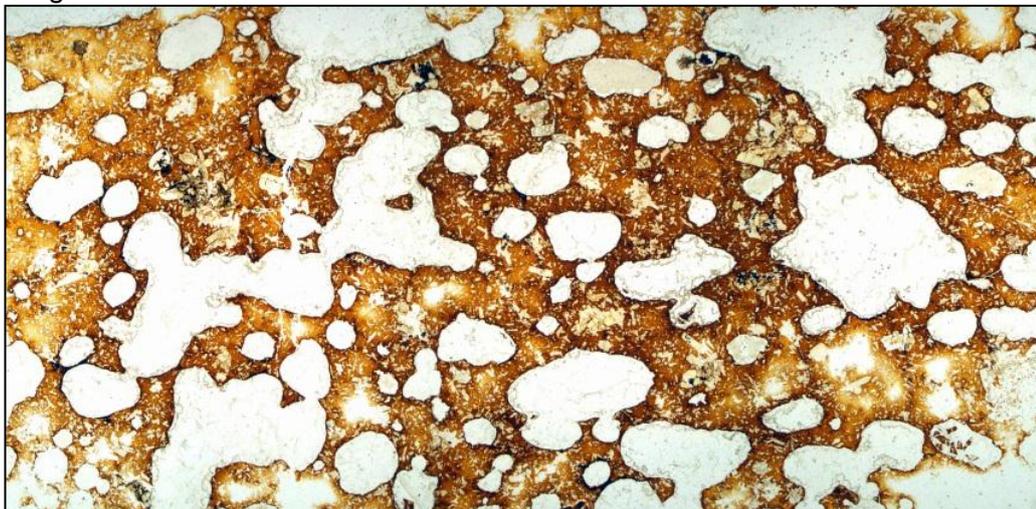
Figura 23. Fotomicrografia da amostra conjunto de lobos



Fonte: O autor.

Nota: A: Textura amigdalar e matriz com fenocristais de clinopiroxênio e olivina. B: Cavidade preenchida em suas bordas por quartzo e zeolitas ao centro.

Figura 24. Foto da lâmina em sua totalidade com coalescência de cavidades



Fonte: O autor.

Nota: Imagem gerada com lupa.

9. MACROSCOPIA

O método de reconhecimento é baseado na descrição macroscópica dos minerais com base nos parâmetros físicos baseadas nas suas aparências de forma cristalina, hábito, sua interação com a luz (cor, brilho), propriedades mecânicas (dureza, tenacidade, clivagens, fratura e partição). A identificação das amostras de mão observadas teve como instrumento de estudo o auxílio de lupas de laboratório com aumento de até 30 aumentos (do fabricante Carl Zeiss).

Tabela 9. Resultados análise macroscópica

Pontos	Derrames	Espécies de zeolitas encontradas	Número da amostra
AB-41	D1	*	MB-51
	D2	Mordenita	MB-44.1
		Estilbita	
79	D1	**	
	D2	Mordenita	MB-41.3
		Clinoptilolita Estilbita	
63.1	Lobos de derrame		MB-65.3
		Mordenita	
		Estilbita	

Fonte: O autor.

Nota: Sinal convencional utilizado:

*Sem amostragem na região zeolitizada

**Não aflora no ponto amostrado.

Com base nestas informações, algumas espécies de zeolitas identificadas são descritas no capítulo a seguir no que se refere as suas características macroscópicas e suas propriedades de adsorção/absorção, relacionadas ao seu desempenho agronômico.

10.1. HEULANDITA (HEU)

O nome do mineral é uma homenagem ao colecionador inglês H. Heuland. Possui composição química definida por Coombs com a seguinte formulação: $[(Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5}, Na, K)_9 [Al_9 Si_{27} O_{72}] \cdot \sim 24H_2O$. Possui sistema cristalino (natureza de simetria dos seus elementos) monoclinico. A estrutura da

heulandita é extremamente parecida com outra zeolita, a clinoptilolita. Esta última é largamente descrita na literatura e entre as várias aplicações podemos destacar sua utilização na agricultura, agindo como um verdadeiro fertilizante de liberação lenta (LEWIS; MOORE; GOLDSBERRY, 1984). Hey e Bannister (1934) defenderam que a heulandita e a clinoptonita pertenceriam a uma mesma série isomórfica chegando a propor ainda que a nomenclatura fosse alterada. Entretanto, tal afirmação não teve grande assentimento científico posterior (MASON; SAND, 1960; MUMPTON, 1960). A *International Mineralogical Association* (COOMBS et al., 1997) reconhece atualmente duas espécies de zeolitas com a distinção originada pela diferença da razão Si/Al nas estruturas.

A heulandita é identificada por seu brilho vítreo nacarado (Fig. 25), forma cristalina (com simetria pseudo-ortorrômbica) com uma perfeita direção de clivagem (010). Paralela a esta face concentram-se dois terços dos tetraedros do arcabouço, formando redes de anéis que estão ligados por moléculas de água e cátions de Ca^{+2} . Geralmente estes cátions são trocáveis ao longo da estrutura com alguma solução que possa trocar com algum íon bivalente ou monovalente se o cátion da estrutura tetraédrica for alterado de Al^{+3} para Si^{+4} (no sitio tetraédrico). Gera-se dessa forma uma deficiência de carga no seu arranjo estrutural. Este processo gera a excepcional propriedade de troca de elementos muito característica do grupo das zeolitas.

Figura 25. Heulandita em amostra macroscópica em rocha 63.1



Fonte: O autor.

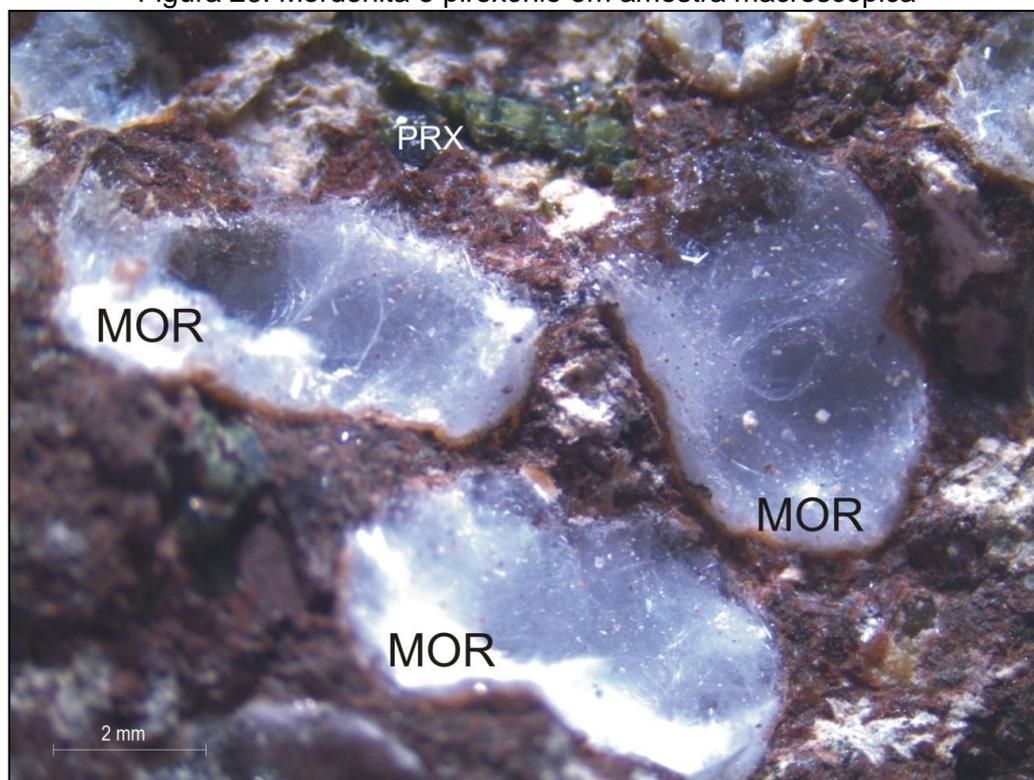
Soares (2010) em experimento de zeolitas misturada a vinhaça, alcançou excelentes resultados como fertilizante natural na cultura da alfafa. Fica evidente um aumento na concentração de K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} no solo estudado. Infelizmente a caracterização usada no trabalho da autora não discrimina o percentual de heulandita/ clinoptilolita utilizada definiram uma CTC (capacidade de troca catiônica) em $1,40 \text{ meq.g}^{-1}$. O diâmetro de seus poros varia entre 7,6-3,5 Angstroms nos canais principais e entre 4,6-2,8 Å nos subordinados.

10.2. MORDENITA (MOR)

Segundo Coombs (1997), possui a seguinte composição química: $(Na_2, Ca, K)_4[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$. A mordenita (Fig. 26) foi descrita pela primeira vez por How (1864) e seu nome está relacionado à localidade onde o mineral foi encontrado (Morden, Nova Escócia, Canadá). A estrutura é ortorrômbica. A cor é branca, o brilho vítreo e a clivagem perfeita (100) e possui hábito fibroso. Os sítios tetraédricos de Al e Si são extremamente desordenados em suas estruturas (MEIER, 1961); seus principais cátions são Na, Ca, K, mas também Mg, Fe, Ba e Sr podem estar presentes (PASSAGLIA, 1975). Possui um canal (eixo b), o maior, onde se concentra a maioria dos cátions. O aspecto morfológico do mineral é caracterizado por um aspecto de agulhas, fibroso (eixo C alongado). Outra característica diagnóstica é seu aspecto radial.

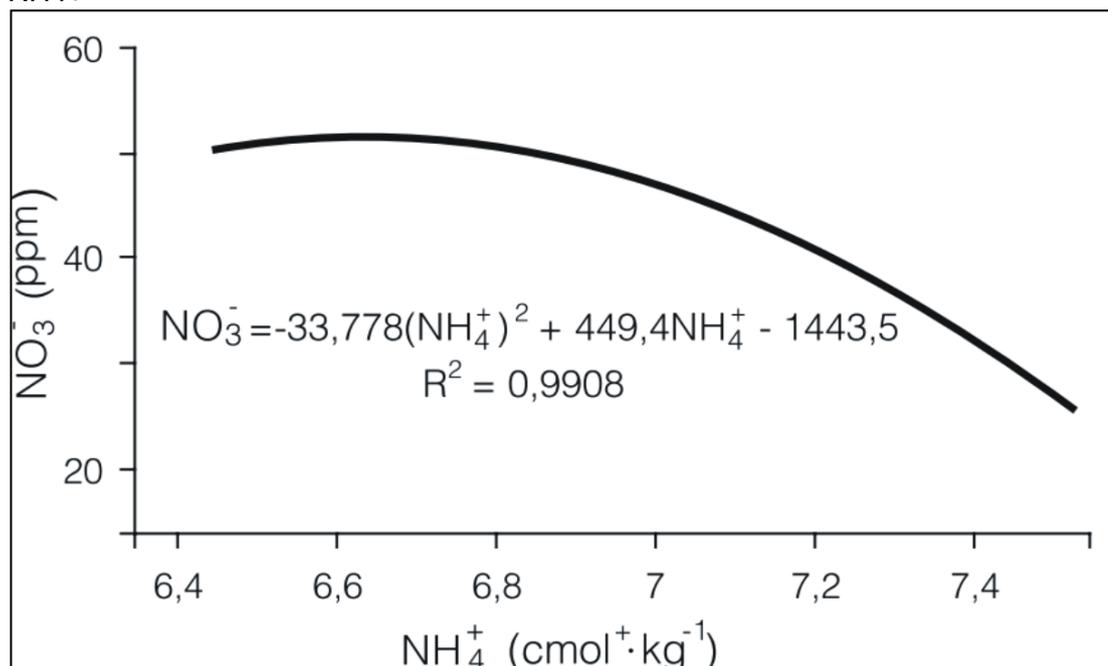
Minato e Tamura (1978) conseguiram resultados satisfatórios na adsorção de N_2 com mordenita natural. Macías e colaboradores (2007), utilizando uma mescla de zeolitas (55% de mordenita - 45 % de clinoptilolita), aplicaram estes minerais em solo andosol mólico e estudou sua influência na absorção de compostos nitrogenados na cultura de aveia. O trabalho concluiu que estas zeolitas tiveram um efeito positivo na retenção destes elementos, diminuindo a lixiviação na forma de NO_3 (Fig. 27).

Figura 26. Mordenita e piroxênio em amostra macroscópica



Fonte: O autor.

Figura 27. Solução lixiviada diminuiu significativamente em relação a quantidade de NH_4^+



Fonte: MACÍAS et al., 2007.

Shinzato e colaboradores (2008) caracterizaram mordenitas em dacitos amigdaloides da Formação Serra Geral, definindo sua CTC (capacidade de troca catiônica) em $1,2 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$, o que, segundo os autores, ficou aquém do esperado, tendo em vista que a CTC teórica do mineral registra valor de $2,2 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$. Esta diferença pode ser explicada devido à presença de impurezas no interior dos poros, localização dos cátions compensadores ou ainda a falhas no empilhamento estrutural. Ainda assim, ressaltam os autores, possui CTC semelhante a argilas expansivas (vermiculita, esmectita).

10.3. ESTILBITA (STI)

A estilbita possui composição química $(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na}, \text{K})_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ e uma estrutura monoclinico. Os cristais da estilbita têm geralmente hábito tabular ou são agregados em feixes, algumas vezes formando maclas em formato de cruz (Fig. 28). Normalmente os sítios tetraédricos de Al e Si estão desordenados na estrutura. Existem dois principais sítios onde se alojam os cátions: aquele ocupado pelo Ca (eixo a), onde os interstícios são completamente cercados por moléculas de água, sem qualquer contato com o oxigênio; e quando o Na ocupa os microporos principais poderá se coordenar com água e/ou oxigênio.

Figura 28. Estilbita em amostra macroscópica



Fonte: O autor.

Bernardi e colaboradores (2008) utilizaram a estilbita de origem sedimentar (Bacia do Parnaíba-Maranhão) em experimentos em cultura de aveia. A zeólita foi aplicada em mistura com ureia como fonte nitrogenada. Os autores avaliaram o efeito da combinação de estilbita à ureia na adubação da cobertura de milho para silagem. O uso deste mineral mostrou-se, em ambos os trabalhos, extremamente efetivo na retenção do íon amônio e nos processos de nitrificação. Bernardi, Paiva e Monte (2007) realizaram experimento em casa de vegetação, com objetivo de avaliar o efeito da mistura de zeólita à uréia na volatilização de NH_3 . Os resultados mostraram que a adição de estilbita a este composto nitrogenado reduziu a volatilização em relação aos outros tratamentos.

11. IMPACTO AMBIENTAL DOS FERTILIZANTES NA ATIVIDADE AGRÍCOLA

Os fertilizantes são considerados um dos maiores insumos agrícolas no país em virtude do alto grau de importação, que tem provocado um impacto considerável na balança comercial brasileira. Os fertilizantes têm importância fundamental para aumentar a produtividade do plantio. A grande maioria dos fertilizantes fosfatados produzidos no Brasil apresenta elevada solubilidade. De maneira geral, são originários de concentrados de apatita tratados com ácido sulfúrico, produzindo o ácido fosfórico como produto final. A característica química dos fertilizantes comercializados no Brasil está representada na Tabela 10, segundo Dias e Fernandes (2006).

Tabela 10. Composição química dos fertilizantes brasileiros

Produto	P ₂ O ₅ Total (%)	P ₂ O ₅ Ac. Citríco (%)	P ₂ O ₅ CNA+H ₂ O (%)	P ₂ O ₅ +H ₂ O (%)	Ca (%)	Mg (%)	S (%)	N (%)
Supersimples			18	15	16			
Supertriplo			41	36	10			
MAP			48	44				
DAP			45	38				
Termofostato Mg	17	11			16	7		17
Fosfato Natural reativo	27	30			28			
Fostato Natural reativo	24	4						

Fonte: DIAS; FERNANDES, 2006.

Nota: Sinal convencional utilizado:

*Sem amostragem na região zeolitizada.

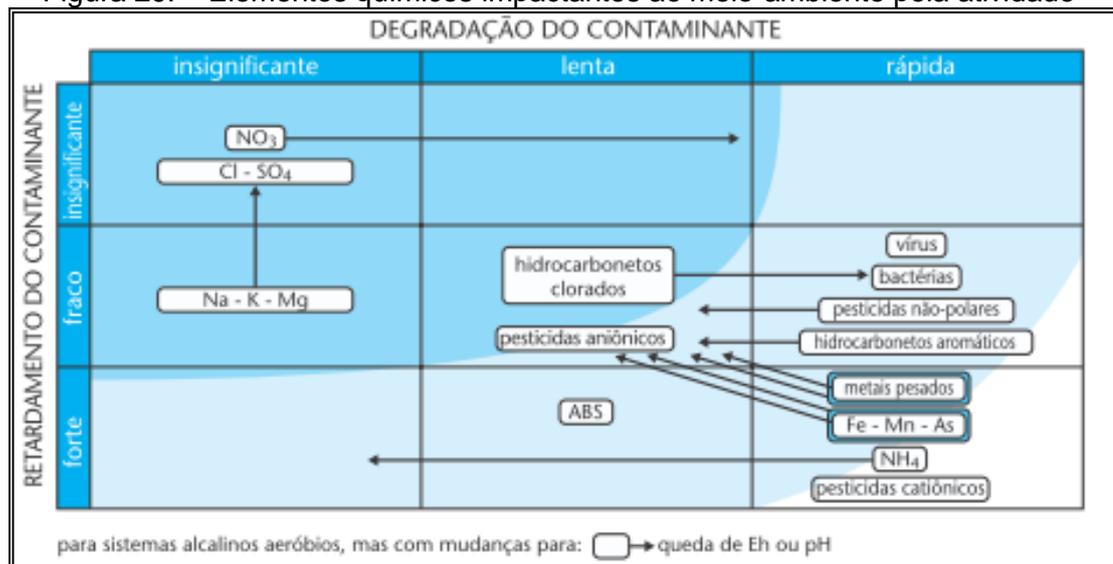
**Não aflora no ponto amostrado.

O impacto ambiental provoca uma alteração na qualidade do aquífero, gerando uma contaminação no mesmo devido a uma atividade antrópica com alteração dos parâmetros físico-químicos, tornando a água imprópria para diversos usos (não só o abastecimento). A atividade agrícola é considerada uma atividade de contaminação difusa de águas subterrâneas. Geralmente não se tem o acompanhamento de um profissional agrônomo na aplicação de fertilizantes na atividade agrícola o que gera em muitos casos um excesso dos elementos NPK no

solo. A criação intensiva de animais torna-se também um foco de contaminação devido aos dejetos, caso estejam em áreas vulneráveis (de recarga hídrica) na região.

Geralmente vários fatores influenciam na correlação entre a quantidade de fertilizantes e pesticidas aplicados e os índices de lixiviação do solo para a água subterrânea. Segundo Foster e colaboradores (2006), esses fatores são tipo de cultivo, propriedades do solo, regime pluvial e de irrigação, tipos de manejo de solo e aplicações de agroquímicos. Por isso, a dificuldade no cálculo dos índices de lixiviação. Entretanto, a bibliografia aponta níveis de até 75% de nitrogênio perdido com a lixiviação para águas subterrâneas (na maioria dos casos 50%). Nos contaminantes, os nitratos são sempre imóveis e com frequência estáveis (são persistentes), tanto em sua forma oxidada quanto reduzida. Por isso o impacto ambiental é relevante (Fig. 29).

Figura 29. – Elementos químicos impactantes ao meio-ambiente pela atividade



Fonte: FOSTER et al., 2006.

Níquel e chumbo têm baixa mobilidade no solo. Com baixa a moderada mobilidade no solo estão o cádmio e o cobre. Sódio, potássio, cloretos tendem a aumentar sua concentração conforme o confinamento do aquífero.

O aporte excessivo de fertilizantes de alta solubilidade não garante o bom desenvolvimento das plantas devido a baixa absorção dos fósforos pelos vegetais, decorrente dos fenômenos de retrogradação rápida nos solos. O posterior carreamento destes elementos tem acarretados vários problemas ambientais relacionados com a água subterrânea no Brasil.

12. CONCLUSÕES

A presença de zeolitas nos derrames da Formação Serra Geral, principalmente nas rochas basálticas amigdalares nas proximidades do município de Santa Cruz do Sul, revelou concentrações próximas a 1/4 da espessura total das zonas de topo e conjunto de lobos. Cabe ressaltar que este número tende a ser menor devido à presença de quartzo e calcita nas cavidades preenchidas. Entretanto, a presença deste mineral em tais concentrações constitui enorme potencial para sua utilização como condicionador de solo (quando adicionado ao solo com fertilizantes) aumentando o tempo de residência dos elementos nitrogênio, fósforo e potássio devido à sua capacidade de absorção/adsorção diminuindo as perdas por lixiviação.

A litoquímica dos derrames se mostrou bastante favorável no que se refere à presença de elementos pesados como o Pb, Co, Cr, As, Cd e Ar, todos os valores abaixo das concentrações definidas pela Instrução Normativa do Ministério da Agricultura e Pecuária de 5 de Junho de 2006 (em todos os derrames). Ademais, o exame petrográfico revelou uma grande quantidade de fenocristais de clinopiroxênios e olivinas (instáveis no processo erosivo), garantindo um aporte de Mg e Ca, macronutrientes essenciais para os vegetais.

A aplicação de fertilizantes do tipo solúvel no Brasil revelou-se prejudicial nas culturas em solos ácidos tropicais, responsável por contaminações das águas subterrâneas por fenômenos como eutrofização de corpos da água.

Entretanto, não basta apenas misturar zeolitas aos solos, pois todas as culturas tem um tipo de especificidade, sendo necessário um acompanhamento de um profissional agrônomo para uma melhor produtividade.

Técnicas de classificação de produtos de Sensoriamento Remoto são rápidas, eficazes e não destrutivas, podendo ser empregadas em investigações preliminares e são de baixo custo.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, São Paulo, 2002.

BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework types**. 6. ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.

BAUR, W. H. Occurrence of nitride nitrogen in silicate minerals. **Nature**, n. 240, p. 461-462, 1972.

BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L. M.; MELFI, A. L.; NARDY, A. J. R.; PAPTRECHAS, C.; PICCIRILLO, E. M.; ROISENBERG, A.; STOLFA, D. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. **Journal of Petrology**, v. 31, n. 2, p. 915-944, 1986.

BERNARDI, A. C. C.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; WERNECK, C. G.; HAIM, P. G.; POLIDORO, J. C. Potencial de uso de zeolitas na agropecuária. **Documentos**, São Carlos, n. 85, dez. 2008.

BERNARDI, A. C. C.; PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M. Produção de matéria seca, e extração e utilização em aveia adubada com uréia em mistura com zeólita. **Comunicado Técnico**, São Carlos, n. 84, dez. 2007.

BOYD, S. R. Nitrogen in future biosphere studies. **Chem. Geol.**, n. 176, p. 1-30, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa 27 de 5 Junho de 2006. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos,

pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial da União**, 9 jun. 2006, n. 110, seção 1, p. 15-16. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16951>>. Acesso em: 4 mar. 2013.

CHAVES, A. P.; OBA, C. A. I. **Crítica ao modelo brasileiro de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. (Estudos e Documentos, 63).

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

CORDANI, U.; VANDOROS, P. Basaltic rocks of the Paraná Basin. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE GONDWANA STRATIGRAPHY AND PALEONTOLOGY, 1., 1967, Curitiba. **Proceedings...** Curitiba, 1967. p. 207-231.

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

ERLANK, A. J.; MARSH, J. S.; DUNCAN, A. R.; MILLER, R. M.; HAWKESWORTH, C. J.; BETTON, P. J.; REX, D. C. Geochemistry and petrogenesis of the Etendeka volcanic rocks from SWA/Namibia. **Geological Society of South Africa Special Publication**, n. 13, p. 195-245, 1984.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M. **Proteção da qualidade da água subterrânea**: um guia para empresas de abastecimento de água, órgãos municipais e agências ambientais. São Paulo: Servmar, 2006.

FRANCO, R. R. Zeólitas dos basaltos do Brasil meridional (Gênese e Paragênese). **Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo [Mineralogia]**, São Paulo, v. 10, n. 150, p. 5-69, 1952.

FRANK, H. T. **Revisão da ocorrência de Zeólitas e minerais associados em Basaltos e vulcânicas associadas em Bacias Intracratônicas**. 2005. 128 f. Monografia (Qualificação)- Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

FRANK, H. T.; FORMOSO, M. L. L.; GOMES, M. E. B. Minerais secundários na Formação Serra Geral (Bacia do Paraná). In: SEMANA ACADÊMICA DOS ALUNOS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS, 1., 2006, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2006.

FRANK, H. T.; GOMES, M. E. B.; FORMOSO, M. L. L. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. **Pesquisas em Geociências**, v. 36, n. 1, p. 49-57, 2009.

FREYBERG, B. Observaciones geológicas en la Region de las Ágatas de la Serra Geral (Rio Grande do Sul, Brasil). **Boletín de la Academia Nacional de Ciencias**, Córdoba, p. 129-160, 1927.

FÚLVARO, V. J.; SAAD, A. R.; SANTOS, M. V.; VIANNA, R. V. Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 12, n. 4, p. 590-611, 1982.

GERENDÁS, J.; SATTELMCHER, B. Significance of Ni supply for growth, urease activity and the concentration of urea, amino acids and mineral nutrients of urea, amino acids and mineral nutrients of urea-grown plants. **Plant soil**, n. 190, p. 153-162, 1997.

HEY, M. H.; BANNISTER, F. A. Studies on the zeolites: part VII: 'Clinoptilolite', a silica-rich variety of heulandite. **Mineralogical Magazine**, v. 23, p. 556-559, 1934.

HOW, D. C. L. On mordenite, a new mineral from the traps of Nova Scotia. **Journal Chemical Society**, London, v. 100, n. 2, 1864.

JENNY, H. **Factors of soil formation: a system of quantitative pedology**. New York: McGraw-Hill, 1941.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

LARA CABEZAS, W. A. R.; KORNDÖRFER, G. H.; MOTTA, S. A. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: II Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, n. 3, p. 481-487, 1997.

LE BAS, M. J. et al. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. **Journal of Petrology**, v. 27, n. 3, p. 745-750, 1986.

LEWIS, M. D.; MOORE F. D.; GOLDSBERRY, K. L. Ammonium-exchanged clinoptilolite with urea as nitrogen fertilizers. In: POND, W. G.; MUMPTON, F. A. **Zeo-Agriculture: use of natural zeolites in agriculture and aquaculture**. Boulder: Westview, 1984.

MACÍAS, A. F.; SPINDOLA, A. G.; MENDOZA, T. M. H.; GONZALES, F. D.; ZELAYA, F. P. Effect of zeolite (clinoptilolite and mordenite) amended andosols on soil chemical environment and growth of oat. **Interciencia**, n. 32, p. 692-696, 2007.

MASON, B. H. **Princípios de Geoquímica**. 2 ed. São Paulo: Polígono/USP, 1971.

MASON, B.; SAND, L. B. Clinoptilolite from Patagonia: the relationship between clinoptilolite and heulandite. **American Mineralogy**, v. 45, p. 341-350, 1960.

McBAIN, J. W. **The sorption of gases and vapors by solids**. London: Rutledge and Sons, 1932.

MEIER, W. M. The crystal structure of mordenite (ptilolite). **Z Kristallogr**, n. 115, p. 439-450.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 5. ed. Netherlands: Kluwer Academic Publ. Dordrecht, 2001.

MICHELIN, C. R. L. **Seqüência 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, Brasil. 2007. Dissertação (Mestrado em Geociências)- Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental.** 1997. 2 v. Tese (Doutorado)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. Bacia do Paraná. In: MILANI, E. J.; RANGEL, H. D.; BUENO, G. V.; STICA, J. M.; WINTER, W. R.; CAIXETA, J. M.; PESSOA NETO, O. C. (Ed.). **Bacias sedimentares brasileiras: cartas estratigráficas. Boletim de Geociências da Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.

MILANI, E. J.; ZALÁN, P. V. Brazilian Geology Part I: The geology of Paleozoic cratonic basins and Mesozoic interior rifts of Brazil. In: AAPG INTERNATIONAL CONFERENCE & EXHIBITION, 1998, Rio de Janeiro. **Short Course Notes...** Rio de Janeiro, 1998.

MINATO, H.; Tamura, T. Production of Oxygen and nitrogen with natural zeolites. In: SAND, L. B.; MUMPTON, F. A. (Ed.). **Natural zeolites.** Pergamon: Oxford, 1978. p. 509-516.

MONTE, M. B. M.; REZENDE, N. G. A. M. **Zeólitas naturais rochas e minerais industriais:** usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM, 2005.

MUMPTON, F. A. Clinoptilolite redefined. **American Mineral**, v. 45, p. 351-369, 1960.

MURATA, K. J.; FORMOSO, M. L. L.; ROISENBERG, A. Distribution of Zeolites in Lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil. **Journal of Geology**, v. 25, p. 455-467, 1987.

PASSAGLIA, E. The crystal chemistry of mordenite. **Contrib. Miner. Petrol.**, v. 50, p. 65-77, 1975.

PEATE, D. W. The Parana-Etendeka Province. In: MAHONEY, J. J.; COFFIN, M. F. (Ed.). Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic and Planetary Flood Volcanism. **Geophysical Monograph Series**, n. 100, p. 217-245, 1997.

PEATE, D. W.; HAWKESWORTH, J. C.; MANTOVANI, M. S. M. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magmas types and their spatial distribution. **Bull. Volcanol.**, v. 55, p. 119-139.

PETRI, S.; FÚLFARO, V. J. **Geologia do Brasil (Fanerozóico)**. São Paulo: USP, 1983.

ROISENBERG, A.; VIERO, A. P. O vulcanismo Mesozóico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul. In: HOLZ, M.; DE ROS, L. F. (Ed.). **Geologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Ed. da UFRGS, 2000. p. 355-337.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; NEGRI, F. A.; YAMAMOTO J. K.; ANDRADE, S. Caracterização tecnológica das zeolitas naturais associadas às rochas eruptivas da Formação Serra Geral, na região de Piraju-Ourinhos (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 38, n. 3, p. 525-532, set. 2008.

SIMAS, M. W.; SCHENATO, F.; FORMOSO, M. L. L. Estudo das Zeolitas de um derrame de basalto, região de Morro Reuter, RS (Bacia do Paraná). In: SIMPÓSIO SOBRE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 1., 1999, Gramado. **Anais...** Gramado, 1999.

SOARES, F. S. **Caracterização e aplicação de zeolitas naturais**. 2010. 196 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. Comparison between the tectonic evolution of the intracratonic and marginal basins in South Brazil. **An. Acad. Brás. CL**, 48, p. 313-324, 1976. Suplemento.

STRAATEN, P. V. **Agrogeology**: the use of rocks for cops. Ontario: Enviroquest, 2007.

SZUBERT, E. C.; GRAZIA, C. A.; SHINTAKU, J. **Projeto Cobre em Itapiranga**. Porto Alegre: Superintendência Regional de Porto Alegre, 1979. 3. v. Convênio DNPM/CPRM.

TEIXEIRA, Wilson et al. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000.

ZALÁN, P. V.; WOLF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; MARQUES, A.; ASTOLFI, M. A. M.; VIEIRA, I. S.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. Bacia do Paraná. In: RAJA GABAGLIA, G. P.; MILANI, E. J. (Ed.). **Origem e evolução de bacias sedimentares**. Rio de Janeiro: 1990. p. 135-168.

WAICHEL, B. L.; LIMA, E. F.; SOMMER, C. A. Tipos de derrame e reconhecimento de estruturas nos Basaltos da Formação Serra Geral: terminologia e aspectos de campo. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 33, n. 2, p. 3-133, jun./dez. 2006.

WHITE, William M. **Geochemistry**. Wiley-BlackWell: 2007.

WHITEHEAD, D. C. **Nutrient elements in grassland**: soil-plant-animal relationship. Wallingford: CABI Publishing, 2000.

ZAMBUDIO, Sandra. Fixação Biológica de Nitrogênio. **XXI - Ciência para a Vida**, Brasília, DF, p. 10-15, jun. 2012.