

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

UNIVERSITÉ DE POITIERS
ÉCOLE DOCTORALE GAY LUSSAC

(COTUTELA)

**Critérios mineralógicos, químicos e físicos para uso agronômico de pó
de basalto hidrotermalizado no sul do Brasil**

Jackson Korchagin

Passo Fundo

2018

Jackson Korchagin

Critérios mineralógicos, químicos e físicos para uso agrônômico de pó de basalto hidrotermalizado no sul do Brasil

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Passo Fundo, como requisito parcial para obtenção de título de Doutor em Agronomia, e à École Doctorale Sciences pour l'Environnement Gay Lussac, da Université de Poitiers, França, como requisito parcial para obtenção de título de Doutor em Sciences de la Terre et de l'Univers, Espace, área de pesquisa Terre Solide et Enveloppes Superficielles.

Orientador na Universidade de Passo Fundo:
Edson Campanhola Bortoluzzi
Orientador na Université de Poitiers:
Laurent Caner

Passo Fundo

2018

CIP – Catalogação na Publicação

- K84c Korchagin, Jackson
Critérios mineralógicos, químicos e físicos para uso
agronômico de pó de basalto hidrotermalizado no sul do
Brasil / Jackson Korchagin. – 2018.
172 f. : il. color. ; 30 cm.
- Orientador: Edson Campanhola Bortoluzzi.
Coorientador: Laurent Caner.
Tese (Doutor em Agronomia) – Universidade de Passo
Fundo : Université de Poitiers, 2018.
1. Basalto. 2. Minerais de argila. 3. Mineralogia do solo.
4. Solos - Produtividade. I. Bortoluzzi, Edson Campanhola,
orientador. II. Laurent Caner, coorientador. III. Título.

CDU: 631.4

ATA DE DEFESA DE TESE



A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a tese

"Critérios mineralógicos, químicos e físicos para uso agrônômico de pó de basalto hidrotermalizado no sul do Brasil"

Elaborada por

Jackson Korchagin

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
"Doutor em Agronomia – Área de Produção e Proteção de Plantas"

Aprovada em: 23/03/2018
Pela Comissão Examinadora

Dr. Laurent Caner
Universidade de Poitiers

Dr. Pierre Barré
UMR

Dr. Pedro Alexandre Varella Escosteguy
UPF

Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi
Presidente da Comissão Examinadora
Orientador
Coordenador PPGAgro

Dr. Danilo Rheinheimer dos Santos
UFSM

Dr. Hélio Carlos Rocha
Diretor FAMV

Dr. Sophie Cornu
INRA/CEREGE

DEDICATÓRIA

À ciência e aos cientistas.

AGRADECIMENTOS

A Deus!

À Universidade de Passo Fundo pela formação profissional, incluindo a graduação em Agronomia, mestrado e doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia pela formação científica e por toda a infraestrutura oferecida.

À Université de Poitiers e à École Doctorale Gay Lussac pela formação científica e pela oportunidade em cursar o doutorado na modalidade cotutela.

À equipe HydrASA, por ter me acolhido no seu grupo de pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado no Brasil, e ao programa CAPES/COFECUB pela concessão da bolsa de doutorado na França.

Ao Professor Edson Bortoluzzi pela orientação, incentivo, confiança e amizade de longa data.

Ao Professor Laurent Caner pela orientação, confiança e acolhimento durante o período de estadia na França.

Ao Professor Danilo Rheinheimer dos Santos pela confiança para participação no projeto CAPES/COFECUB, e à Professora Maria Alice Santanna, pela ajuda nos trâmites da bolsa de doutorado sanduíche.

Ao Tales Tiecher e à Vanessa Bertolazi por toda a colaboração antes, durante e após o período de estadia na França.

Aos professores da Université de Poitiers, em especial ao Alain Meunier e Paul Sardini, pelas conversas sempre bem humoradas e pela amizade.

A todos os membros do Laboratório de Uso e Manejo do Território e dos Recursos Naturais: Vanei Tonini, Rafael Muller, Luana Dalacorte, Maurício Tonello, Ana Paula Hummes e Adriano Almeida.

Aos amigos Bolivar Camargo e Zeca Camargo, pela colaboração na realização dos ensaios a campo.

Ao Professor Pedro Escosteguy pela sempre disposição em ajudar, pela amizade e ensinamentos.

Aos funcionários do Laboratório de Solos da UPF, pela colaboração na realização das análises de solo.

À Lisoneia Smaniotto pela ajuda e apoio em uma fase importante do meu doutorado.

À Graziela da Costa Alves Ferreira, por todo incentivo e colaboração durante e após o período de estadia na França.

À Clarissa Trois Abreu pela ajuda e amizade.

À Nêmorah Bueno Urruzóla Garcia, por toda ajuda, motivação e companheirismo na fase final do doutorado.

À dona Jurema Anzolin, por todo incentivo, acolhimento, força e pelos conselhos durante toda essa caminhada.

À minha família, pais Pedro e Marisa, e irmão Fabio, que mesmo distantes se fizeram presentes, incentivando, motivando, sendo compreensivos e amorosos!

Enfim, a todos que participaram de alguma forma nessa importante fase da minha vida.

EPIGRAFE

Ninguém pode conceber tão bem uma coisa e fazê-la sua, quando a aprende de um outro, em vez de a inventar ele próprio.

René Descartes

RESUMO

KORCHAGIN, Jackson. Critérios mineralógicos, químicos e físicos para uso agronômico de pó de basalto hidrotermalizado no sul do Brasil. 2018. 172 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2018.

A exploração de geodos de ametista na região de Ametista do Sul, estado do Rio Grande do Sul, no sul do Brasil, gera uma grande quantidade de rejeitos de basalto hidrotermalizado, que se acumulam ao lado das minas. Esse material possui uma quantidade considerável de argilominerais do tipo esmectita e celadonita, o que o torna promissor para uso como remineralizador de solos agrícolas. Para avaliar o potencial de uso desse material na agricultura, foram estabelecidos os seguintes objetivos: *i*) avaliar a variabilidade mineralógica e geoquímica do basalto hidrotermalizado no perfil horizontal do principal fluxo de exploração de geodos, na região de Ametista do Sul; *ii*) determinar a capacidade de solubilização de elementos químicos de interesse agrícola a partir do pó de basalto hidrotermalizado, utilizando diferentes métodos de extração e; *iii*) avaliar as características químicas e mineralógicas de um Argissolo Vermelho-Amarelo alumínico sob campo nativo após à aplicação de pó de basalto hidrotermalizado, bem como a produção de pastagem e a exportação de nutrientes pelas plantas. O basalto hidrotermalizado é constituído por plagioclásios, clinopiroxênios, minerais opacos e apatita como mineral acessório, e está bastante alterado para argilominerais na matriz ou preenchendo vesículas. A assembleia mineralógica e a composição geoquímica do basalto hidrotermalizado são semelhantes ao longo do perfil horizontal. No entanto, o basalto localizado próximo aos geodos é ligeiramente mais alterado para argilominerais do que o basalto que compõe o restante do fluxo. Os argilominerais identificados são predominantemente do tipo esmectita e celadonita. Entre os métodos testados para avaliar a solubilização de íons, os que usam mecanismos de troca iônica ou solubilização em água extraíram baixas quantidades de cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio do pó de basalto hidrotermalizado. O uso dos extratores ácidos, aumentou a solubilização de cálcio, magnésio e fósforo, no entanto, os teores de potássio e sódio em solução não ultrapassaram 3% dos teores totais. Fósforo foi o elemento mais solubilizado, com liberação de até 60% dos teores totais, e ácido cítrico 2% foi o reagente mais eficiente para a solubilização de íons. Para os testes a campo, foram observadas melhorias nas características químicas e mineralógicas do solo, porém em baixa magnitude. A aplicação de doses crescentes de pó de basalto aumentou os teores de fósforo e cobre disponíveis no solo, o pH em água, e reduziu a acidez potencial e a capacidade de troca de cátions potencial do solo. De acordo com as análises mineralógicas, presume-se aumento nas quantidades de vermiculita na fração argila do solo que recebeu a aplicação de pó de basalto hidrotermalizado. A produção de massa seca da pastagem teve um aumento linear e positivo com o uso do pó de basalto, no entanto, o incremento em produtividade foi em geral de baixa magnitude nos períodos avaliados. Por fim, segundo as quantidades de nutrientes exportadas pela pastagem durante o período de estudo, a concentração dos principais nutrientes contidos no pó de basalto é suficiente para suprir total ou parcialmente a necessidade das plantas, sem esgotar as reservas minerais do solo.

Palavras-chave: 1. Metabasalto. 2. Argilominerais 2:1. 3. Remineralizador. 4. Campo nativo.

RÉSUMÉ

KORCHAGIN, Jackson. Critères minéralogiques, chimiques et physiques de l'utilisation agronomique des poudres de basalte hydrothermalisé au sud du Brésil. 2018. 172 f. Thèse (Doctorat en Agronomie) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2018.

L'exploitation des géodes d'améthyste dans la région d'Ametista do Sul, État du Rio Grande do Sul, dans le sud du Brésil, génère une grande quantité de déchets de basalte hydrothermalisé qui s'accumule à côté des mines. Ce matériau contient une quantité élevée de minéraux argileux comme la smectite et la céladonite, ce qui le rend prometteur pour l'utilisation pour reminéraliser des sols agricoles. Afin d'évaluer le potentiel pour l'utilisation de ce matériel dans l'agriculture les objectifs de ce travail sont les suivants : *i*) évaluer la variabilité minéralogique et géochimique du basalte hydrothermalisé dans le profil horizontal de la principale coulée d'exploitation des géodes dans la région d'Ametista do Sul ; *ii*) déterminer la solubilité des éléments chimiques d'intérêt agricole à partir de la poudre de basalte hydrothermalisé en utilisant différentes méthodes d'extraction ; *iii*) évaluer les caractéristiques chimiques et minéralogiques d'un Ultisol sous pâturages naturels après l'application de poudre de basalte hydrothermalisé, ainsi que la production du pâturage et l'exportation de nutriments par les plantes. Le basalte hydrothermalisé se compose de plagioclases, de pyroxènes, de minéraux opaques et d'apatite en tant que minéral accessoire. Le basalte est fortement altéré et comporte des minéraux argileux dans la matrice ou en remplissage des vésicules. L'assemblage minéralogique et la composition chimique du basalte hydrothermalisé sont similaires le long du profil horizontal. Cependant, le basalte situé près des géodes est légèrement plus altéré que le basalte qui compose le reste de la coulée. Les minéraux argileux identifiés sont principalement de type smectite et céladonite. Parmi les méthodes testées pour évaluer la solubilisation des ions, celles utilisant des mécanismes d'échange d'ions ou de solubilisation dans l'eau ont extrait de faibles pourcentages de calcium, magnésium, phosphore, potassium et sodium de la poudre de basalte hydrothermal. L'utilisation d'extracteurs acides augmente la solubilisation du calcium, du magnésium et du phosphore, cependant, les teneurs en potassium et en sodium en solution ne dépassent pas 3% de la teneur totale. Le phosphore était l'élément le plus solubilisé, avec une libération pouvant atteindre 60% du contenu total, et l'acide citrique 2% est le réactif le plus efficace pour la solubilisation des ions. Pour les essais sur le terrain, des améliorations ont été observées dans les caractéristiques chimiques et minéralogiques du sol, mais de faible ampleur. L'application de doses croissantes de poudre de basalte augmente les niveaux de phosphore et de cuivre disponibles dans le sol, le pH de l'eau et réduit l'acidité potentielle et la capacité potentielle d'échange de cations du sol. Selon les analyses minéralogiques, on suppose une augmentation des quantités de vermiculite dans la fraction argileuse du sol ayant reçu l'application de poudre de basalte hydrothermalisée. La production de matière sèche du pâturage a une augmentation linéaire et positive avec l'utilisation de la poudre de basalte, cependant, l'augmentation de la productivité est généralement de faible ampleur pour les périodes évaluées. Enfin, selon la quantité d'éléments nutritifs exportés par le pâturage au cours de la période d'étude, la concentration des principaux éléments nutritifs contenus dans la poudre de basalte est suffisante pour fournir tout ou partie aux besoins des plantes, sans épuiser les réserves minérales du sol.

Mots-clés: 1. Métabasalte. 2. Minéraux argileux 2:1. 3. Reminéralisation. 4. Pâturages naturels.

ABSTRACT

KORCHAGIN, Jackson. Mineralogical, chemical and physical criteria for agronomic use of hydrothermalized basalt powder in southern Brazil. 2018. 172 f. Thesis (Doctor in Agronomy) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2018.

The exploitation of amethyst geodes in the region of Ametista do Sul, Rio Grande do Sul state, southern Brazil, generates a large amount of hydrothermal basalt tailings, which accumulate alongside the mines. This material contains clay minerals such as smectite and celadonite types which makes it promising as a remineralizer for agricultural soils. The following objectives were established to evaluate the potential use of this material in agriculture: i) assessment of the mineralogical and geochemical variability of hydrothermal basalt in the horizontal profile of the main geode exploration lava flow, in the region of Ametista do Sul; ii) determination of the solubility of chemical elements of agricultural interest from the hydrothermal basalt powder by using different extraction methods; and iii) assessment of the chemical and mineralogical characteristics of a Ultisol under native field after applying hydrothermalized basalt powder, as well as pasture production and nutrient export by plants. Hydrothermal basalt consists of plagioclases, clinopyroxenes, opaque minerals and apatite as accessory mineral, and is significantly altered for clay minerals in the matrix or filling vesicles. The mineral assemblage and the geochemical composition of the hydrothermalized basalt are similar along the horizontal profile. However, the basalt located near geodes is slightly more altered into clay minerals than the basalt composing the rest of the flow. The identified clay minerals are predominantly of the smectite and celadonite types. Among the methods tested to evaluate ion solubilization, those using ion exchange or solubilization in water extracted low percentages of calcium, magnesium, phosphorus, potassium and sodium from the hydrothermalized basalt powder. The method using acidic extractors increased the solubilization of calcium, magnesium and phosphorus, but potassium and sodium contents in solution did not exceed 3% of the total contents. Phosphorus was the most solubilized element, with release of up to 60% of the total contents, and 2% citric acid was the most efficient reagent for ion solubilization. Field tests showed changes in soil chemical and mineralogical characteristics, but at low magnitude. The application of increasing doses of basalt powder was responsible for increased available levels of phosphorus and copper in the soil, increased water pH but reduced potential acidity and potential cation exchange capacity of the soil. According to the mineralogical analyzes, increase in amounts of vermiculite in the soil clay fraction, that received hydrothermalized basalt powder application, was presumed. Dry mass production from the pasture had a linear and positive increase with the application of basalt powder but the increase in productivity was generally of low magnitude for the periods evaluated. Lastly, according to the amount of nutrients exported by the pasture during the research period, the concentration of the main nutrients contained in basalt powder is enough to supply partially or completely plant needs and exportation without depleting soil mineral reserves.

Key words: 1. Metabasalt. 2. Clay minerals 2:1. 3. Remineralizer. 4. Native field.

RESUMO EXPANDIDO

Introdução

O Brasil é um dos principais produtores de alimentos, biocombustíveis e fibras do mundo (FAO, 2015). No entanto, a produção agrícola brasileira é sustentada por um alto consumo de fertilizantes. No ano de 2017, o país importou aproximadamente 76% das matérias-primas para a formulação de fertilizantes usados na agricultura, o que corresponde a mais de 26 milhões de toneladas (ANDA, 2017). Isso eleva os custos de produção, diminui a competitividade e deixa o país vulnerável diante do mercado externo e oscilações de preços internacionais, tornando-se uma questão de segurança alimentar.

Nesse contexto, estão surgindo incentivos para a busca de fontes alternativas para a fertilização de solos agrícolas. Prova disso é que recentemente o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) do Brasil, normatizou e regulamentou o uso de pó de rocha para remineralização de solos agrícolas, por meio das Instruções Normativas (IN) 05 e 06 de 10 de março de 2016. De acordo com a Lei Nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013, em seu art. 3º, remineralizador é *“todo material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo”*.

Os remineralizadores podem ter origem e composições geoquímicas e mineralógicas variadas. No Brasil, devido a grande variedade geológica, existe a possibilidade do desenvolvimento de uma série de pesquisas relacionadas ao uso de pó de rocha para a remineralização de solos agrícolas. Normalmente, as pesquisas referentes a esse tipo de aplicação estão sendo desenvolvidas a partir de rejeitos de

mineradoras. A interação entre os setores minerário e agrícola permite que rejeitos da indústria de mineração possam ser usados na agricultura, desde que atendam as garantias mínimas para indicação de uso desse tipo de material, o que torna essa prática eficiente e sustentável para ambos os setores.

No estado do Rio Grande do Sul, mais especificamente em Ametista do Sul, região do Médio-Alto Uruguai, ocorre a exploração de geodos de ametista desde os anos de 1960. Os geodos são extraídos através da abertura de galerias horizontais subterrâneas, em derrames basálticos do Grupo Serra Geral, pertencentes à província vulcânica da Bacia do Paraná. Nesse distrito mineiro, foram identificados 13 fluxos de lava (ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012), classificados como magma-tipos Pitanga e Paranapanema, de acordo com Peate et al. (1992). Entre esses 13 fluxos de lava, três deles são produtores de geodos de ametista, localmente identificados como Veia Alta, Veia do Meio e Veia Baixa, classificados como derrames do tipo químico Pitanga. A produção de geodos é em torno de 600 t/mês, sendo que o fluxo Veia Alta é o principal horizonte produtor. Estima-se que durante o processo de exploração de geodos, sejam geradas cerca de 30.000 t/mês de rejeitos de basalto hidrotermalizado, que se acumulam ao lado das minas de exploração, causando um passivo ambiental.

Os fluxos de basalto que abrigam geodos de ametista foram intensamente alterados por um evento epigenético de alteração hidrotermal, que transformou o basalto em um metabasalto (ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012). Essa alteração hidrotermal ocorreu ao longo de todos os componentes da rocha, sendo que os produtos dessa alteração podem ser superiores a 60% v/v (DUARTE et al., 2009, 2011). Em geral, esses produtos da alteração são argilominerais do grupo das esmectitas e celadonita (DUARTE et al., 2009; MEUNIER et al., 1988).

Considerando as características mineralógicas do basalto hidrotermalizado, o volume de rejeitos gerado durante o processo de extração dos geodos, a necessidade de desenvolvimento de novas rotas e novas fontes para fertilização e recuperação de solos agrícolas, e a nova legislação vigente que regulamenta o uso de pó de rocha na agricultura, o presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial de uso de basalto

hidrotermalizado, no que se refere às questões técnicas e científicas, para remineralização de solos agrícolas.

Com base nas premissas apresentadas, as ações previstas neste trabalho foram divididas em três eixos principais. O primeiro eixo se baseia na caracterização geoquímica e mineralógica do basalto hidrotermalizado; o segundo eixo se refere à capacidade de dissolução de minerais e solubilização de íons a partir do basalto hidrotermalizado; o terceiro eixo busca verificar os efeitos da aplicação de pó de basalto hidrotermalizado sobre as propriedades químicas e mineralogia de um solo sob campo nativo, bem como o impacto na produção vegetal.

Para isso, foram estabelecidos três objetivos: i) avaliar a variabilidade mineralógica e geoquímica do basalto hidrotermalizado ao longo do perfil horizontal do fluxo Veia Alta, principal produtor de geodos na região de Ametista do Sul, bem como caracterizar esse material após moagem e separação de diferentes faixas granulométricas (Estudo I); ii) determinar a capacidade de solubilização de elementos químicos de interesse agrícola a partir do pó de basalto hidrotermalizado, utilizando diferentes métodos de extração (Estudo II) e; iii) avaliar as propriedades químicas e mineralógicas de um Argissolo Vermelho-Amarelo alumínico sob campo nativo após à aplicação de pó de basalto hidrotermalizado, bem como verificar os efeitos na produção de pastagem e exportação de nutrientes pelas plantas (Estudo III).

Contexto

O presente trabalho é resultado de dois projetos de pesquisa que permitiram desenvolver as atividades de campo e de laboratório para elaboração da tese. O primeiro projeto “Mineração de ametista: do rejeito de metabasalto ao uso em solos agrícolas”, (processo: 406763/2013-5) foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Esse projeto possibilitou o desenvolvimento das atividades relacionadas à caracterização geoquímica do basalto, testes de liberação de íons, e as avaliações dos ensaios a campo, atividades estas realizadas no Laboratório de Uso e Manejo do Território e dos Recursos Naturais, e no Centro Tecnológico de

Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul (CT-Pedras), ambos pertencentes à Universidade de Passo Fundo.

O segundo é um projeto de cooperação internacional Capes/Cofecub, intitulado “Evolução mineralógica dos solos do sul do Brasil: caracterização dos processos de alteração e de impacto antrópico” (processo: 3504-11-5). Esse projeto possibilitou a realização da tese na modalidade cotutela entre a Universidade de Passo Fundo e a Universidade de Poitiers, com uma estadia de um ano e quatro meses na França (de abril de 2015 a agosto de 2016). Durante esse período foi possível avançar no conhecimento geológico, sobretudo no que se refere a mineralogia do basalto hidrotermalizado, utilizando técnicas como a difração de raios-X e a petrografia. Isso permitiu identificar os minerais que compõe o basalto hidrotermalizado e compreender os aspectos de formação desses minerais, que constitui uma etapa preliminar para a utilização deste material como remineralizador de solos agrícolas.

Material e Métodos

As coletas de amostras de basalto hidrotermalizado para estudos mineralógicos e geoquímicos (Estudo I), foram feitas no perfil horizontal do fluxo Veia Alta, principal horizonte produtor de geodos no município de Ametista do Sul, no Rio Grande do Sul. Amostras de basalto foram coletadas em cinco minas de exploração de geodos ativas, a uma distância de 4,7 km. Para melhor avaliar a variabilidade do basalto hidrotermalizado, as coletas foram realizadas em duas posições por mina: i) basalto localizado próximo aos geodos de ametista (PG), retirado na camada dos 15 cm que circundam os geodos e; ii) basalto localizado afastado dos geodos de ametista (AG), a cerca de 5 m dos geodos.

As amostras de basalto coletadas sem perturbação da estrutura foram inclusas em uma resina para a preparação de lâminas delgadas, e submetidas à análise petrográfica, em microscópio óptico, a fim de identificar as fases minerais e seus sítios de cristalização. As amostras também foram moídas manualmente usando almofariz de porcelana e pistilo, até a obtenção de partículas < 0,3 mm (fração denominada pó de

basalto), e submetidas às análises de perda ao fogo (LOI), pH em água, condutividade elétrica e capacidade de troca de cátions. Para melhor detalhar a composição química e mineralógica do basalto hidrotermalizado, a fração < 0,3 mm foi separada em três subfrações (F1: 50 µm - 0,3 mm; F2: 2-50 µm e F3: < 2 µm ou argila). Para essa separação, a fração < 0,3 mm foi submetida à dispersão química utilizando NaOH 1 mol/L, agitação mecânica e ultrassom. A subfração F1 foi separada por peneiramento e as subfrações F2 e F3 foram separadas por sedimentação (GEE; BAUDER, 1986).

A composição química total do pó de basalto (fração < 0,3 mm) e das subfrações F1, F2 e F3 foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX). Para a caracterização mineralógica, padrões de difração de raios-X (DRX) da fração < 0,3 mm e das subfrações foram registrados usando um difratômetro de raios-X Bruker D8 Advance, em amostras em pó (orientação aleatória das partículas). A fração argila (F3), foi ainda submetida à saturação com Ca (CaCl₂ 0,5 mol/L) e com K (KCl 1 mol/L), e analisada a partir de amostras preparadas em depósito orientado. Os difratogramas das amostras saturadas com Ca foram registrados em condições normais (secagem ao ar em temperatura ambiente) e após solvatação com etilenoglicol (EG). Os difratogramas das amostras saturadas com K foram registrados em condições normais (temperatura ambiente), e após aquecimento a 150, 350 e 550 °C. A identificação dos minerais segundo as posições dos picos foi realizada de acordo com Brindley e Brown (1980).

Para avaliar a solubilidade de elementos químicos de interesse agrícola a partir do pó de basalto hidrotermalizado (Estudo II), as amostras moídas (< 0,3 mm), foram submetidas à extração de íons usando diferentes soluções extratoras. Os elementos avaliados foram cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e sódio (Na), extraídos usando as seguintes soluções e métodos: i) K solúvel em água; ii) resinas de troca de cátions e ânions (RTCA); iii) solução de KCl 1 mol/L; iv) Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H₂SO₄ 0,0125 mol/L); v) ácido cítrico 2% e; vi) Ca e Mg solúvel em HCl 37%. A partir dos resultados obtidos, foi possível determinar as porcentagens extraídas de cada elemento em cada método, em relação aos teores totais, determinados por FRX.

Os ensaios a campo (Estudo III), testando diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado, foram realizados em um Argissolo Vermelho-Amarelo alumínico sob campo nativo, no município de Soledade, no Rio Grande do Sul.

O experimento foi conduzido em delineamento em blocos ao acaso, com quatro repetições, em esquema bi-fatorial (doses x épocas). As doses foram alocadas na parcela principal e as épocas na subparcela.

As doses de pó de basalto hidrotermalizado testadas foram 1, 2, 4 e 8 t/ha. Um tratamento controle, sem aplicação de pó de basalto, foi incluído no experimento. Os efeitos da aplicação de doses nos atributos químicos do solo, na produção de massa seca (MS) da parte aérea da pastagem e na exportação de nutrientes pelas plantas foram avaliados aos 118, 186, 253, 336 e 463 dias após a aplicação (DAA). Após a última coleta, o pó de basalto foi reaplicado, utilizando as mesmas doses, totalizando 2, 4, 8 e 16 t/ha nas parcelas estudadas. Mais duas amostragens de solo e de plantas foram feitas aos 583 e 674 DAA, após a primeira aplicação do pó de basalto.

Em cada período de avaliação, o solo foi amostrado na camada de 0-10 cm, utilizando-se um trado calador. A amostragem para estudo da mineralogia da fração argila do solo foi realizada na camada 0-5 cm, nas parcelas que não receberam aplicação de pó de basalto (P-0), nas parcelas que receberam 8 t/ha (P-8), aos 253 DAA, e nas parcelas que receberam 8 + 8 t/ha (P-16), aos 583 DAA (120 dias após a reaplicação do pó de basalto). A parte aérea das plantas foi coletada após o corte mecânico a aproximadamente 7 cm da superfície do solo, utilizando-se uma roçadeira costal.

As características químicas do solo avaliadas foram: pH em água, acidez potencial (H+Al), teor de matéria orgânica (MO), teores de Ca, Mg, alumínio (Al^{3+}) e manganês (Mn) trocáveis, teores de P, K, cobre (Cu) e zinco (Zn) disponíveis e capacidade de troca de cátions do solo. Para as análises mineralógicas, as amostras de solo foram submetidas à destruição da matéria orgânica, dispersão de partículas usando NaCl 0,1 mol/L, agitação mecânica, ultrassom e separação granulométrica para obtenção das frações areia, silte e argila. A fração argila foi floculada ($CaCl_2$) e uma alíquota foi saturada com Ca ($CaCl_2$ 0,5 mol/L) e com K (KCl 1 mol/L). As análises de

DRX foram realizadas seguindo o mesmo procedimento descrito para a fração argila obtida a partir do pó de basalto hidrotermalizado.

A produção de massa seca da pastagem (kg/ha) foi avaliada após secagem do material vegetal em estufa, a 60 °C, até obtenção de peso constante. A determinação da composição química total na massa seca da pastagem foi realizada por meio de análises de FRX. As concentrações de Ca, Mg, P e K nas amostras foram correlacionadas com a produção de massa seca obtida após a aplicação das diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado.

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Quando significativos, o efeito de doses e de épocas foi avaliado por modelos de regressão polinomial lineares ou quadráticos.

Principais resultados

Estudo I - Caracterização mineralógica e geoquímica de um derrame de basalto hidrotermalizado portador de geodos de ametista

As análises petrográficas mostram que o basalto hidrotermalizado é constituído por plagioclásios, clinopiroxênios, olivina, opacos, e apatita como mineral acessório. Plagioclásios e clinopiroxênios podem ser encontrados na forma de fenocristais, com tamanho médio de 1,00 a 1,25 mm (< 5% do volume das rochas), e na forma de microfenocristais, variando de 0,1 a 0,4 mm de tamanho. Esses cristais têm graus de fraturamento variáveis, e estão envoltos por uma mesóstase que varia de cor castanho a marrom. As vesículas são a principal estrutura associada e variam em tamanho (de 0,1 a 0,5 mm, mas podem ocorrer raros exemplares com tamanho de 4 a 5 mm) e forma (esférico, menos comum, ou ameboide, mais comum), sendo preenchidas por um material criptocristalino. Em relação à porcentagem em massa dos minerais identificados no fluxo Veia Alta, Baggio et al. (2015), encontraram variações entre 36 a 40% de plagioclásios, 18 a 24% de clinopirôxênios, 8 a 13% de minerais opacos, 2 a 7% de matriz microcristalina, 20 a 30% de argilominerais e apatita como mineral traço.

Após a moagem das amostras de basalto hidrotermalizado até obtenção da fração < 0,3 mm, seguida da separação granulométrica nas subfrações F1 (50 µm - 0,3 mm), F2 (2-50 µm) e F3 (< 2 µm ou argila), a recuperação da subfração F3 representou em média 13% para o basalto PG, e 10% para o basalto AG. Para as subfrações F1 e F2, a distribuição do tamanho de partículas foi de aproximadamente 45% em ambas as faixas granulométricas. Em relação à CTC do pó de basalto, foi verificado um valor médio de 12,7 cmol_c/kg, enquanto para a fração argila (F3), esse parâmetro foi estimado em 59,8 cmol_c/kg nas amostras PG, e 62,1 cmol_c/kg nas amostras AG. A perda ao fogo representa em média 2,9% no basalto PG, e de 2,6% no basalto AG.

Nas análises de DRX realizadas no pó de basalto (fração < 0,3 mm), foram identificados minerais pertencentes ao grupo dos plagioclásios (andesina, anortita e labradorita), piroxênios (augita e pigeonita), olivinas (parcialmente alteradas para minerais secundários), opacos (magnetita, ilmenita, maghemita e hematita), cristobalita, e em menor proporção, apatita e calcita. Quanto à mineralogia das subfrações, F1 e F2 preservam a composição mineralógica semelhante ao pó de basalto, mas com proporções menores de argilominerais do tipo 2:1. Estes últimos estão provavelmente oclusos dentro das partículas/agregados maiores. Na subfração F3, os argilominerais identificados são predominantemente esmectita e celadonita.

A composição química total do basalto hidrotermalizado é relativamente homogênea entre as diferentes minas e em relação à distância dos geodos. Como média geral, a sequência de óxidos em maior concentração é SiO₂ (47,2%) Al₂O₃ (15,6%), Fe₂O₃ (14,1%), CaO (8,0%), MgO (5,5%), TiO₂ (3,4%), Na₂O (3,5%), K₂O (1,6%), P₂O₅ (0,8%) e MnO (0,2%). Esses teores permitem classificar essa rocha entre basalto e traquibasalto. Quanto à composição química das subfrações, F1 e F2 são muito semelhantes ao pó de basalto, com diferenças máximas na ordem de 1,5%. A subfração argila (F3) apresenta maior amplitude de variação, bem como concentra maior diversidade de elementos químicos.

Em conclusão, a composição química e mineralógica do pó de basalto hidrotermalizado ou das diferentes frações granulométricas, obtidas a partir do material

coletado nas diferentes minas, possui homogeneidade, o que permite a mistura de resíduos provenientes desses depósitos para uso agrônômico.

Estudo II - Solubilidade de elementos nutrientes de plantas pelo pó de basalto hidrotermalizado

De acordo com a regulamentação estabelecida pelo MAPA na IN 05/2016, os pós de rocha utilizados para a remineralização de solos devem ter, entre outras exigências, soma das bases $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$, igual ou superior a 9%, e teor de K_2O igual ou superior a 1%. Esse critério se refere aos teores totais, no entanto, o fator crítico para o fornecimento de nutrientes às plantas não depende dos teores totais, e sim da capacidade de solubilização desses íons.

O basalto hidrotermalizado possui em média 8% de CaO , 5,5% de MgO e 1,6% de K_2O , ou seja, uma soma de bases igual a 15,1%. Atende, portanto, aos critérios exigidos pelo MAPA. Apresenta ainda, teores de P_2O_5 igual a 0,8% e de NaO igual a 3,5%. Os diferentes métodos testados para estimar a capacidade de solubilização desses elementos mostram que os mecanismos de troca de íons ou de dissolução em água extraem baixas porcentagens de Ca, Mg, P, K e Na. As porcentagens de elementos extraídos usando resinas de troca iônica são inferiores a 1% para os teores totais de Ca, Mg e K, e em média 3,4% para P. O KCl 1 mol/L extraiu em média 5% do Ca e 2,5% do Mg do pó da rocha. O uso dos reagentes ácidos como ácido cítrico 2%, Mehlich-1 e HCl 37%, aumentou a proporção de Ca, Mg e P extraídos. O ácido cítrico 2% extraiu em média 23% de Ca, 49% de Mg e 56% de P em relação aos teores totais. O método Mehlich-1 extraiu 14% de Ca, 29% de Mg e 35% de P. O HCl 37% extraiu cerca de 20% do Ca e do Mg contidos no pó de basalto. As taxas de extração de K e Na foram inferiores a 3% do conteúdo total, independente do método utilizado.

Entre os extratores utilizados, o reagente mais eficaz para a extração de nutrientes é o ácido cítrico 2%. As altas taxas de extração para o ácido cítrico 2% estão relacionadas à acidez e ao poder complexante deste reagente. Ca, Mg e P são os elementos mais solubilizados, pois podem ser encontrados em minerais acessórios

(carbonatos, apatita) dissolvidos por reagentes ácidos, enquanto K e Na estão presentes principalmente em feldspatos, não atacados por estas soluções. O basalto pode, portanto, ser considerado como um remineralizador que permite a liberação relativamente rápida de Ca, Mg e P a partir de minerais acessórios, e uma liberação a longo prazo para Na e K, contidos principalmente em minerais primários. Em média, as taxas de extração de nutrientes são 3% superiores nas amostras coletadas próximo aos geodos do que nas amostras coletadas a uma distância maior.

Estudo III - Propriedades químicas e mineralógicas do solo e exportação de nutrientes pela pastagem em campo nativo após a aplicação de pó de basalto hidrotermalizado

A prática de remineralização de solos agrícolas é frequentemente questionada quanto à sua eficácia no fornecimento de nutrientes às plantas, ou em relação às melhorias nas propriedades químicas ou físico-químicas do solo. Dessa forma, testes a campo ou em casa de vegetação fornecem dados diretos sobre os efeitos desse tipo de insumo nas propriedades do solo e na produção agrícola.

Para os ensaios realizados no Argissolo sob campo nativo, foram observadas melhorias nas características químicas e mineralógicas do solo, porém em baixa magnitude. A aplicação de doses crescentes de pó de basalto aumentou os teores de fósforo e cobre disponíveis no solo, o pH em água, e reduziu os teores de H⁺Al e a capacidade de troca de cátions potencial do solo. A mineralogia qualitativa da fração argila do solo mostra similaridade entre os tratamentos. No entanto, na fração argila do solo que recebeu a aplicação de pó de basalto hidrotermalizado, a presença de maiores quantidades de vermiculita é presumida. Essa observação é importante do ponto de vista da fertilidade do solo, pois pode contribuir para a CTC do solo com o aumento de cargas negativas permanentes.

A produção de pastagem aumentou com o uso do pó de basalto, mas em geral o incremento em produtividade foi de baixa magnitude nas diferentes épocas avaliadas. Passados 674 dias após a aplicação do pó de basalto, a produção acumulada de MS

variou entre 5.264 kg/ha (controle) e 6.654 kg/ha (8 + 8 t/ha de pó de basalto). Para essas quantidades de MS produzida, os nutrientes exportados variaram de 7,0 a 9,4 kg de P/ha, de 58 a 76 kg de K/ha, de 28 a 38 kg de Ca/ha, e de 19 a 24 kg de Mg/ha. Assim, de acordo com as quantidades de nutrientes exportadas pela pastagem durante o período de estudo, a concentração e a capacidade de fornecimento dos principais nutrientes contidos no pó de basalto é suficiente para suprir total ou parcialmente as necessidades das plantas, sem esgotar as reservas minerais do solo.

Conclusão

O basalto hidrotermalizado da região de Ametista do Sul é um material promissor para uso como remineralizador de solos agrícolas em razão das características químicas e mineralógicas identificadas neste estudo. Esse material atende igualmente às exigências do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil, que regulamenta e normatiza a utilização de pós de rocha na agricultura.

A caracterização química e mineralógica do basalto hidrotermalizado realizada a partir de amostras coletadas ao longo do fluxo Veia Alta, principal horizonte produtor de geodos de ametista na região de Ametista do Sul, mostra homogeneidade do material e uma composição compatível para valorização na agricultura, bem como uma capacidade de fornecimento de nutrientes às plantas.

Parte das propriedades químicas do pó de basalto está relacionada à sua alteração hidrotermal e à presença de argilominerais, especialmente do tipo 2:1 (esmectita e celadonita). A presença desses argilominerais pode igualmente melhorar as propriedades físicas ou físico-químicas de solos agrícolas.

Os experimentos em campo nativo mostram melhorias nas características químicas e mineralógicas do solo, porém em baixa magnitude. O pó de basalto hidrotermalizado possui capacidade de fornecer as quantidades de vários nutrientes requeridos pelas plantas, sem esgotar as reservas minerais do solo.

RÉSUMÉ ÉTENDU

Introduction

Le Brésil est l'un des principaux producteurs mondiaux d'aliments, de biocarburants et de fibres (FAO, 2015). Cependant, la production agricole Brésilienne est soutenue par une consommation importante de fertilisants. En 2017, le pays a importé environ 76% des matières premières pour la formulation des fertilisants utilisés pour l'agriculture, soit environ 26 millions de tonnes (ANDA, 2017). Cela augmente les coûts de production, réduit la compétitivité et rend le pays vulnérable aux fluctuations des prix internationaux créant un problème de sécurité alimentaire.

Dans ce contexte, la recherche de sources alternatives de fertilisation des sols agricoles est apparue importante et a été incitée. Récemment le Ministère de l'Agriculture, de l'Élevage et de l'Approvisionnement (MAPA) du Brésil, a normalisé et réglementé l'utilisation de la poudre de roche pour la reminéralisation des sols agricoles (Norme IN 05 et 06, 10 Mars). Conformément à la loi 12.890 du 10 décembre 2013 (art. 3) un matériau reminéralisant est défini comme « tout matériel d'origine minérale qui a seulement subi un broyage mécanique et une séparation granulométrique qui modifie taux de fertilité des sols par apport de macro- et micronutriments aux plantes, et à induit l'amélioration des propriétés physiques ou physico-chimiques ou de l'activité biologique du sol ».

Les matériaux utilisés pour la reminéralisation peuvent avoir des origines et des compositions géochimiques et minéralogiques variées. Au Brésil, en raison de la grande variété géologique, des recherches sur l'utilisation de poudres de roches pour la reminéralisation des sols agricoles se développent. Typiquement, des recherches sur ce type d'application concernent des résidus d'exploitations minières. La collaboration entre le secteur minier et le secteur agricole permet aux déchets de l'industrie minière

d'être valorisés en agriculture, à condition qu'ils répondent aux critères définis légalement pour l'utilisation de ce type de matériau. La valorisation agronomique de résidus d'exploitation minière rend la pratique efficace et durable pour les deux secteurs.

Dans l'État de Rio Grande do Sul (sud du Brésil), plus particulièrement dans la ville d'Ametista do Sul (région Médio-Alto Uruguai) l'exploitation des géodes d'améthyste est présente depuis les années 1960. Les géodes d'améthyste sont extraites dans des galeries souterraines horizontales ouvertes dans les coulées basaltiques du groupe *Serra Geral* appartenant à la province volcanique du bassin du Paraná. Dans ce district minier, 13 coulées de lave ont été identifiées selon le type de magma (ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012; PEATE et al., 1992). Parmi ces 13 coulées de basalte, trois contiennent des géodes d'améthyste et sont identifiées localement comme Veia Alta, Veia do Meio et Veia Baixa selon leur composition chimique. La production de géodes de la région d'Ametista do Sul est principalement faite dans la coulée Veia Alta et est d'environ 600 t/mois. Cette exploitation génère la production d'environ 30 000 t de résidus par mois, principalement constitués de basalte hydrothermalisés. Ces résidus s'accumulent à côtés des mines d'exploration et entraînant une dégradation de l'environnement.

Les coulées de basalte qui abritent les géodes d'améthyste ont été altérées par des événements hydrothermaux qui ont transformé le basalte en metabasalte (ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012). Cette altération hydrothermale concerne l'ensemble de la coulée et peut par endroit concerner jusqu'à 60% du volume de la roche (DUARTE et al., 2009, 2011). Les produits de l'altération sont principalement des minéraux argileux du groupe des smectites et de la céladonite (DUARTE et al., 2009; MEUNIER et al., 1988).

Compte-tenu des caractéristiques minéralogiques du basalte hydrothermalisé et du volume de déchets générés au cours du processus d'extraction de géodes, il apparaît important de développer la valorisation de poudres de basaltes pour la fertilisation et l'amélioration des sols en accord avec la législation réglementant l'utilisation agronomique des poudres de roche. Cette étude a pour objectif d'évaluer le potentiel

d'utilisation du basalte hydrothermalisé pour la reminéralisation des sols agricoles en prenant en compte des critères scientifiques et techniques.

Sur la base des hypothèses présentées, les actions prévues dans ce travail ont été divisées en trois axes principaux. Le premier axe est basé sur la caractérisation géochimique et minéralogique du basalte hydrothermalisé, le second axe fait référence à la capacité de solubilisation des minéraux du basalte hydrothermalisé, et le troisième axe vise à vérifier les effets de l'application de la poudre de basalte hydrothermalisé sur les propriétés chimiques et la minéralogie (fraction argile) d'un sol de prairie naturelle, ainsi que l'impact sur la production végétale.

Pour cela, trois objectifs ont été fixés :

- évaluer la variabilité minéralogique et géochimique du basalte hydrothermalisé le long d'une coulée de la Veia Alta, principale coulée productrice de géodes dans la région d'Ametista do Sul, ainsi que de caractériser le matériau après broyage et séparation de différentes classes granulométriques (étude I) ;
- déterminer la solubilité des éléments d'intérêt agricole de la poudre de basalte hydrothermalisé en utilisant différentes méthodes d'extraction (étude II) ;
- évaluer les propriétés chimiques et la minéralogie de la fraction argileuse d'un Ultisol de prairie naturelles après application de la poudre de basalte hydrothermalisé et vérifier les effets sur la production des pâturages et l'exportation des nutriments par les plantes (étude III).

Contexte

Le présent travail de thèse est inclus dans deux projets de recherche qui ont permis de développer les activités d'expérimentations sur le terrain et au laboratoire. Le premier projet « Exploitation minière d'améthyste : des déchets de metabasalte jusqu'à leur utilisation dans les sols agricoles » (processus : 406763/2013-5) a été financé par le

Conseil National pour la Science et la Technologie (CNPq). Ce projet a permis le développement des activités liées à la caractérisation géochimique du basalte, les tests de libération d'ions, et les expérimentations de terrain. Ces activités ont été réalisées au Laboratoire de Gestion du Territoire et des Ressources Naturelles et au Centre Technologique des Pierres Précieuses, Gemmes et Bijoux du Rio Grande do Sul (CT-Pedras) de l'Université de Passo Fundo.

Le second est un projet de coopération internationale Capes/Cofecub intitulé « Évolution minéralogique des sols du sud du Brésil: caractérisation des processus d'altération et de l'impact anthropique » (processus: 3504-11-5). Ce projet a permis de réaliser cette thèse en mode cotutelle entre l'Université de Passo Fundo et l'Université de Poitiers, avec séjour d'un an et quatre mois en France (Avril 2015 à Août 2016). Au cours de cette période les travaux ont concerné la caractérisation pétrologique et la minéralogie du basalte hydrothermalisé en utilisant des techniques telles que la diffraction des rayons X et la pétrographie. Ces travaux ont permis d'identifier les minéraux qui composent le basalte qui a subi l'altération hydrothermale et de comprendre la formation de ces minéraux, qui constitue une étape préliminaire à l'utilisation de ce matériau comme reminéralisant des sols agricoles.

Matériel et méthodes

Les échantillons de basalte hydrothermalisé pour les études minéralogiques et géochimiques (étude I) ont été collectés dans la coulée Veia Alta dans la municipalité d'Ametista do Sul, au Rio Grande do Sul. Les échantillons de basalte ont été prélevés dans cinq mines d'exploitation de géodes actives sur une distance de 4,7 km. Pour mieux évaluer la variabilité du basalte les prélèvements ont été réalisés dans une même coulée et en deux positions par mine : i) un premier prélèvement à proximité des géodes d'améthyste (PG) à environ 15 cm ; (ii) un deuxième échantillonnage situé à environ 5 m des géodes d'améthyste (AG). Des échantillons de basalte collectés sans perturbation de la structure ont été inclus dans une résine pour la préparation de lames minces et une

analyse pétrographique en microscopie optique dans le but d'identifier les phases minérales et leurs sites de cristallisation.

Des échantillons ont également été broyés manuellement en utilisant un mortier et un pilon porcelaine jusqu'à obtention d'une fraction $< 0,3$ mm (fraction appelée poudre de basalte). La perte au feu (LOI), le pH dans l'eau, conductivité électrique et capacité d'échange de cations ont été déterminés sur cette fraction. Pour caractériser en détail la composition chimique et minéralogique du basalte hydrothermalisé la fraction $< 0,3$ mm a été séparée en trois sous-fractions (F1: 50 microns à 0,3 mm ; F2: 2-50 μm ; F3 < 2 μm ou fraction argileuse). Pour cette séparation, la fraction $< 0,3$ mm a été soumise à une dispersion chimique en utilisant NaOH 1 mol/L, des agitations mécanique et des ultrasons. La sous-fraction F1 a été triée par tamisage et les sous-fractions F2 et F3 ont été séparées par sédimentation (GEE; BAUDER, 1986). La composition chimique totale des poudres de basalte (fraction $< 0,3$ mm) et des sous-fractions F1, F2 et F3 a été déterminée par fluorescence X (FRX). La caractérisation minéralogique de ces mêmes fractions a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur des poudres désorientées avec un diffractomètre Bruker D8 Advance. La fraction argileuse (F3) a également été saturée du CaCl_2 (0,5 mol/L) et du KCl (1 mol/L) et analysée par DRX après la confection de lames orientées par dépôt goutte sur une lame de verre. Les diffractogrammes des échantillons saturés Ca ont été enregistrés après séchage à l'air à la température ambiante (AD) et après solvatation avec de l'éthylène glycol (EG). Les diffractogrammes des échantillons saturés K ont été enregistrés à la température ambiante et après chauffage à 150, 350 et 550 °C. L'identification des minéraux selon la position des pics a été réalisée selon Brindley et Brown (1980).

Pour l'évaluation de la solubilité des éléments chimiques d'intérêt agricole de la poudre de basalte hydrothermalisé (fraction $< 0,3$ mm) (étude II) le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le phosphore (P), le potassium (K) et le sodium (Na) ont été extraits avec les réactifs suivants: i) formes soluble dans l'eau osmosée ; ii) formes disponibles avec des résines échangeuses de cations et d'anions (RTCA) ; iii) une solution de KCl 1 mol/L ; iv) Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H_2SO_4 0,0125 mol/L) ; v) acide citrique 2% et; vi) Ca et Mg solubles dans HCl 37%. A partir des résultats obtenus, il a été possible

de déterminer les pourcentages de chaque élément extraits par chaque réactif par rapport à la teneur totale déterminée par fluorescence X.

Les essais sur le terrain (étude III), avec l'application de différentes doses de poudre de basalte ont été réalisés sur un Ultisol sous pâturage naturel. L'expérience a été conduite selon un schéma en blocs randomisés, avec quatre répétitions et arrangement bi-factoriel (dose x saisons). Les doses ont été allouées dans la parcelle principale et les saisons dans la sous-parcelle.

Les doses de poudre de basalte hydrothermalisé testées étaient de 1, 2, 4 et 8 t/ha. Un témoin sans application de poudre de basalte a été intégré à l'expérimentation. Les effets de l'application de doses sur les caractéristiques chimiques du sol, la production de matière sèche (MS) de pâturage et l'exportation de nutriments par les plantes ont été évalués 118, 186, 253, 336 et 463 jours après l'application (DAA). Après la dernière collecte, la poudre de basalte a été réappliquée, aux mêmes doses, totalisant 2, 4, 8 et 16 t/ha dans les parcelles étudiées. Deux autres prélèvements de sol et de plantes ont été effectués à 583 et 674 jours après la première application de la poudre de basalte.

À chaque période d'évaluation, le sol a été échantillonné dans la couche de 0-10 cm en utilisant une tarière. L'échantillonnage pour l'étude minéralogique de la fraction argileuse du sol a été réalisé dans la couche de 0-5 cm, dans les parcelles n'ayant pas reçu de poudre de basalte (P-0), dans les parcelles ayant reçu 8 t/ha (P-8) à 253 jours, et dans les parcelles ayant reçu 8 + 8 t/ha (P-16) à 583 jours (120 jours après la réapplication de poudre de basalte). La partie aérienne des plantes a été collectée après une coupe mécanique à environ 7 cm de hauteur.

Le pH dans l'eau, l'acidité potentielle (H+Al), la teneur en matière organique (MO), les teneurs en Ca, Mg, aluminium (Al^{3+}) et manganèse (Mn) échangeables, les teneurs en P, K, cuivre (Cu) et zinc (Zn) disponibles, et la capacité d'échange cationique ont été déterminés sur les échantillons de sol prélevés aux différentes périodes. Pour les analyses minéralogiques la matière organique du sol a été détruite et la dispersion des particules a été réalisée avec NaCl 0,1 mol/L, agitation mécanique et sonication avant l'extraction des fractions granulométriques sable, limon et argile. La fraction argileuse a

été floculée (CaCl_2) et une aliquote a été saturée Ca (CaCl_2 à 0,5 mol/L) et K (KCl à 1 mol/L) puis analysée en DRX suivant le mode opératoire décrit pour les poudres de basalte hydrothermalisé.

La production de masse sèche de fourrage (kg/ha) a été évaluée après séchage du matériel végétal dans une étuve à 60 °C jusqu'à poids constant. La détermination de la composition chimique de la masse sèche du pâturage a été réalisée au moyen d'analyses de fluorescence X. Les teneurs en Ca, Mg, P et K des échantillons ont été corrélées avec la production de masse sèche obtenue après application des différentes doses de poudre de basalte hydrothermalisé.

Les données ont été soumises à une analyse de variance (ANOVA). Lorsqu'ils étaient significatifs, l'effet des doses et des saisons était évalué par des modèles de régression polynomiale linéaire ou quadratique.

Principaux résultats

Etude I - Caractérisation minéralogique et géochimique de la coulée de basalte hydrothermalisé abritant les géodes d'améthystes

Les analyses pétrographiques montrent que le basalte hydrothermalisé est composé de plagioclases, de clinopyroxènes, d'olivine, d'opagues et d'apatite comme minéral accessoire. Les plagioclases et les clinopyroxènes sont présents sous forme de phénocristaux d'une taille moyenne de 1,00 à 1,25 mm (< 5% du volume de la roche) et de micro phénocristaux avec une taille allant de 0,1 mm à 0,4 mm. Ces cristaux présentent différents degrés de fracturation et sont entourés d'une mésostase de couleur brune. La composition minéralogique moyenne du basalte est : plagioclases 36 à 40%, clinopyroxènes 18 à 24%, opagues 8 à 13%, mésostase cryptocristalline 2 à 7% et minéraux argileux 20 à 30% (BAGGIO et al., 2015). L'apatite, minéral accessoire, est présente à l'état de trace. Le basalte présente aussi de nombreuses vésicules de taille variable (0,1 à 0,5 mm) pouvant atteindre 4-5 mm, et de forme sphérique à ovoïde. Ces vésicules sont remplies par un matériau cryptocristallin.

Les sous-fractions F1 (50 µm à 0,3 mm) et F2 (2-50 µm) représentent environ 45% chacune. La fraction argileuse (F3) représente en moyenne 13% pour le basalte proche des géodes et 10% pour le basalte éloigné des géodes. La poudre de basalte brute a une CEC moyenne de 12,7 cmol(c)/kg alors que pour la fraction argileuse (F3) la CEC varie de 59,8 à 62,1 cmol(c)/kg respectivement dans des échantillons proches et éloignés des géodes. La perte de feu des poudres de basalte représente en moyenne 2,6 (AG) à 2,9% (PG).

Dans la poudre de basalte (< 0,3 mm) les minéraux suivants ont été identifiés par DRX : plagioclases (andésite, anorthite et labradorite), pyroxènes (augite et pigeonite), olivine (partiellement altérée en minéraux secondaires), opaques (magnétite, ilménite, hématite et maghémite), cristobalite et dans en moindre proportion de l'apatite et de la calcite. Les sous-fractions F1 et F2 présentent une composition minéralogique similaire au matériau d'origine mais avec de plus faibles proportions de minéraux argileux 2:1. Ces derniers sont probablement occlus dans les particules/agrégats plus gros. Dans la sous-fraction F3, les minéraux argileux identifiés sont principalement la smectite et la céladonite.

La composition chimique totale est relativement homogène entre les différentes mines et en fonction de la distance des géodes. Les poudres de basalte contiennent en moyenne 47% de SiO₂, 15% de Al₂O₃, 14% de Fe₂O₃, 8% de CaO, 5,5% de MgO, 3,5% de TiO₂ et Na₂O, 1,6% de K₂O, 0,8% de P₂O₅ et 0,2% de MnO. Ces teneurs permettent de classer la roche entre les basaltes et les trachybasaltes. Les sous-fractions F1 et F2 ont une composition chimique très similaire à celle de la poudre de basalte, avec des différences de l'ordre de 1,5%. La fraction argile (F3) présente une plus grande variabilité de composition chimique.

En conclusion, la composition chimique et minéralogique de la poudre de basalte hydrothermalisé ou des différentes fractions granulométriques obtenues à partir du matériau recueilli dans les différentes mines est relativement homogène, ce qui autorise un mélange des déchets provenant de ces gisements pour valorisation agronomique.

Etude II - Solubilité des éléments nutritifs des plantes de la poudre de basalte hydrothermalisé

Selon la réglementation établie par Ministère de l'Agriculture, de l'Élevage et de l'Approvisionnement (MAPA, norme IN 05/2016) les poudres de roches servant à la reminéralisation des sols doivent avoir, entre autres exigences, la somme de CaO + MgO + K₂O supérieure à 9% et une teneur en K₂O supérieure à 1%. Ce critère se rapporte à la teneur totale, cependant, le facteur critique pour l'apport de nutriments aux plantes ne dépend pas du contenu total, mais de la capacité de solubilisation de ces ions.

Le basalte hydrothermalisé étudié contient en moyenne 8% de CaO, 5,5% MgO et 1,6% de K₂O soit savoir une somme de ces bases égales à 15,1%. Donc le basalte répond aux critères du Ministère de l'Agriculture pour la une valorisation agronomique. Il présente également une teneur en P₂O₅ égale à 0,8% et NaO égale à 3,5%. Les différentes méthodes testées pour estimer la capacité de solubilisation de ces éléments indiquent que les mécanismes d'échange d'ions ou de dissolution dans l'eau concernent de faibles pourcentages de Ca, Mg, P, K et Na. Les pourcentages d'éléments extraits en utilisant les résines échangeuses d'ions sont inférieurs à 1% de la teneur totale Ca, Mg et K et en moyenne de 3,4% pour P. Le KCl 1 mol/L extrait en moyenne 5% du Ca et 2,5% du Mg de la poudre de roche. L'utilisation de réactifs acides tels que l'acide citrique 2%, le réactif Mehlich-1 et l'HCl 37% augmente la proportion de Ca, Mg et P extraits. L'acide citrique 2% extrait en moyenne 23% de Ca, 49% de Mg et 56% du P total. Le réactif Mehlich-1 extrait 14% du Ca, et 29% du Mg e 35% du P total. L'HCl extrait environ 20% du Ca et Mg contenu dans la poudre de basalte. Les taux d'extraction de K et Na sont inférieurs à 3% du contenu total quelle que soit la méthode utilisée.

Le réactif le plus efficace pour l'extraction des nutriments est l'acide citrique 2%. Les taux d'extraction élevés pour l'acide citrique 2 % sont liés à l'acidité et au pouvoir complexant de ce réactif. Ca, Mg et P sont les éléments les plus solubilisés car ils peuvent être rencontrés dans les minéraux accessoires (carbonates, apatite) dissouts par les réactifs acides, alors que K et Na sont majoritairement présents dans les feldspaths non attaqués par ces solutions. Le basalte peut donc être potentielle considéré

comme actif pour reminéraliser les sols permettant une libération rapide de Ca, Mg et P des minéraux accessoires et une réserve sur le plus long terme pour Na et K contenus dans les minéraux primaires. Les taux d'extraction des éléments nutritifs sont en moyenne 3% supérieurs dans les échantillons prélevés à proximité des géodes par rapport à ceux échantillonnés à une distance plus grande.

Étude III - Propriétés chimiques et minéralogie du sol et exportation des nutriments par les pâturages naturels après application de la poudre de basalte hydrothermalisé

La pratique de la reminéralisation des sols agricoles est souvent remise en question quant à son efficacité pour fournir des nutriments aux plantes, ou pour toute amélioration des propriétés physiques ou physico-chimiques du sol. De cette façon, les expérimentations sur le terrain ou en serre fournissent des données directes des effets de ce type d'intrant sur les propriétés du sol et la production végétale.

Pour les essais sur le terrain effectués sur un Ultisol sous pâturage naturel, des améliorations des caractéristiques chimiques et minéralogiques du sol ont été observées, mais de faible ampleur. L'application de doses croissantes de poudre de basalte a augmenté les niveaux de phosphore et de cuivre disponibles dans le sol et le pH dans l'eau, et réduit les niveaux de $H + Al$ et la capacité d'échange de cations à pH 7 du sol. La minéralogie qualitative de la fraction argileuse du sol montre présente une similarité entre les traitements. Néanmoins, dans la fraction argileuse des échantillons de sol ayant reçu une application de poudre de basalte hydrothermalisée, la présence de plus grandes quantités de vermiculite est présumée. Cette observation est importante du point de vue de la fertilité du sol car elle contribue à la capacité d'échange du sol avec des charges négatives permanentes élevées.

La production de pâturages a augmenté avec l'utilisation de poudre de basalte, mais en général, l'augmentation était de faible ampleur au cours des différentes périodes évaluées. Après 674 jours après l'application de la poudre de basalte, la production cumulée de MS variait de 5 264 kg/ha (témoin) à 6 654 kg/ha (8 + 8 t/ha de poudre de

basalte). Pour ces quantités de MS, les nutriments exportés se situaient entre 7,0 et 9,4 kg de P/ha, entre 58 et 76 kg de K/ha, entre 28 et 38 kg de Ca/ha et entre 19 et 24 kg Mg/ha. Ainsi, selon la quantité d'éléments nutritifs exportés par le pâturage au cours de la période d'étude, on peut conclure que la concentration des principaux nutriments contenus dans la poudre de basalte est suffisante à couvrir tout ou partie des besoins et de l'exportation par les plantes, sans épuiser les réserves minérales du sol.

Conclusion

Le basalte hydrothermalisé de la région d'Ametista do Sul est un matériau prometteur pour la reminéralisation des sols agricoles en raison des caractéristiques chimiques et minéralogiques identifiées dans cette étude. Ce matériau répond également aux exigences du Ministère de l'Agriculture, de l'Élevage et de l'Approvisionnement du Brésil, qui réglemente et normalise l'utilisation de poudre de roche dans l'agriculture.

La caractérisation chimique et minéralogique du basalte hydrothermalisé réalisé à partir d'échantillons prélevés sur la coulée Veia Alta, qui est la plus productrice de géodes d'améthyste dans la région d'Ametista do Sul, montre l'homogénéité du basalte et une composition compatible avec une valorisation en agriculture, ainsi qu'une capacité de fournir des nutriments aux plantes.

Une partie des propriétés chimiques de la poudre de basalte est liée à son altération hydrothermale et à la présence de minéraux argileux notamment de type 2:1 (smectite, céladonite). La présence de ces minéraux argileux peut également améliorer les propriétés physiques ou physico-chimiques des sols agricoles.

Les expériences de terrain sur des prairies naturelles ont montré des améliorations des caractéristiques chimiques et minéralogiques du sol, mais de faible ampleur. Néanmoins, la poudre de basalte hydrothermalisé a la capacité de fournir les quantités de divers nutriments nécessaires aux besoins des plantes, sans épuiser les réserves minérales du sol.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	37
2	REVISÃO DA LITERATURA	40
2.1	<i>Consumo mundial de fertilizantes</i>	40
2.2	<i>Reservas mundiais de fertilizantes</i>	41
2.3	<i>Fontes alternativas para fertilização de solos</i>	44
2.4	<i>Derrames basálticos portadores de geodos em Ametista do Sul - RS</i>	50
3	CAPÍTULO I	53
3.1	<i>Resumo</i>	53
3.2	<i>Introdução</i>	53
3.3	<i>Material e Métodos</i>	55
3.3.1	Petrografia	57
3.3.2	Análises químicas e físicas	58
3.3.3	Distribuição do tamanho de partículas	58
3.3.4	Densidade da rocha em massa	58
3.3.5	Análises mineralógicas	59
3.3.6	Composição química total	60
3.3.7	Análise estatística	60
3.4	<i>Resultados</i>	60
3.4.1	Petrografia do basalto hidrotermalizado	60
3.4.2	Atributos químicos e físicos do basalto hidrotermalizado	65
3.4.3	Mineralogia do basalto hidrotermalizado	67
3.4.4	Geoquímica do basalto hidrotermalizado	75
3.5	<i>Discussão</i>	77
3.5.1	Variabilidade mineralógica do basalto hidrotermalizado no fluxo Veia Alta	77
3.5.2	Variabilidade geoquímica do basalto hidrotermalizado no fluxo Veia Alta	79
3.5.3	Potencial de uso do basalto hidrotermalizado como remineralizador de solos	80
3.6	<i>Conclusões</i>	81
4	CAPÍTULO II	83
4.1	<i>Resumo</i>	83
4.2	<i>Introdução</i>	83
4.3	<i>Material e Métodos</i>	85

4.3.1	Amostragem e caracterização do basalto hidrotermalizado	85
4.3.2	Métodos de extração de nutrientes	87
4.4	<i>Resultados</i>	90
4.5	<i>Discussão</i>	97
4.5.1	Dissolução dos minerais e solubilização de íons pelo pó de basalto hidrotermalizado	98
4.6	<i>Conclusões</i>	100
5	CAPÍTULO III	102
5.1	<i>Resumo</i>	102
5.2	<i>Introdução</i>	103
5.3	<i>Material e Métodos</i>	104
5.3.1	Área de estudo	104
5.3.2	Caracterização do solo e do campo nativo	106
5.3.3	Caracterização do pó de basalto hidrotermalizado	107
5.3.4	Desenho experimental e tratamentos	108
5.3.5	Procedimentos experimentais	109
5.3.6	Procedimentos analíticos	111
5.3.6.1	Análises físicas do solo	111
5.3.6.2	Análises químicas do solo	111
5.3.6.3	Análises mineralógicas do solo	112
5.4	<i>Resultados</i>	114
5.4.1	Atributos químicos do solo	114
5.4.2	Produção de massa seca e exportação de nutrientes pelas plantas	119
5.4.3	Mineralogia da fração argila do solo	120
5.5	<i>Discussão</i>	123
5.5.1	<i>Atributos químicos do solo</i>	123
5.5.2	<i>Atributos mineralógicos do solo</i>	124
5.5.3	<i>Produção de massa seca e exportação de nutrientes pelas plantas</i>	125
5.6	<i>Conclusões</i>	126
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	127
7	CONCLUSÃO GERAL	129
	REFERÊNCIAS	131
	APÊNDICES	147
	<i>Apêndice I</i>	148

<i>Apêndice II</i>	150
<i>Apêndice III</i>	152
<i>Apêndice IV</i>	157
<i>Apêndice V</i>	158
<i>Apêndice VI</i>	159
<i>Apêndice VII</i>	160
<i>Apêndice VIII</i>	161
<i>Apêndice IX</i>	162
<i>Apêndice X</i>	163
<i>Apêndice XI</i>	164
<i>Apêndice XII</i>	165
<i>Apêndice XIII</i>	166
<i>Apêndice XIV</i>	167
<i>Apêndice XV</i>	168
<i>Apêndice XVI</i>	169
<i>Apêndice XVII</i>	170

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos principais produtores de alimentos, biocombustíveis e fibras do mundo (FAO, 2015), e ao mesmo tempo, altamente dependente da importação de insumos usados na agricultura, especialmente matérias-primas de fertilizantes.

Para diminuir essa dependência, estão surgindo incentivos para o desenvolvimento de fontes alternativas para a fertilização de solos agrícolas. Prova disso é que recentemente o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) do Brasil, normatizou e regulamentou o uso de pós de rocha para remineralização de solos agrícolas, por meio das Instruções Normativas (IN) 05 e 06 de 10 de março de 2016. De acordo com a Lei nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013, em seu art. 3º, remineralizador é *“todo material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo”*.

Com base nesse conceito, as pesquisas relacionadas ao uso de pós de rocha na agricultura estão sendo desenvolvidas em sua grande parte usando materiais que são rejeitos de indústrias de mineração, mas que apresentam potencial de uso como remineralizadores de solo. No entanto, para indicação de uso, esses materiais precisam ser caracterizados quanto aos constituintes químicos e mineralógicos, bem como devem ser realizados ensaios agronômicos que demonstrem de forma conclusiva que o produto se presta ao fim a que se destina.

Na região de Ametista do Sul, no estado do Rio Grande do Sul, ocorre a exploração de geodos de ametista desde a década de 1960. Ao longo desse período, mais de 600 minas foram abertas na região, sendo que cerca de 300 permanecem ativas.

Os geodos são extraídos através da abertura de galerias horizontais subterrâneas, em derrames basálticos do Grupo Serra Geral, pertencentes à província vulcânica da Bacia do Paraná. A produção de geodos é em torno de 600 t/mês, sendo que durante o processo de exploração, estima-se que sejam geradas cerca de 30.000 t/mês de rejeitos de basalto hidrotermalizado, que se acumulam ao lado das minas de exploração, causando um passivo ambiental.

Os fluxos de basalto que abrigam geodos de ametista foram intensamente alterados por um evento epigenético de alteração hidrotermal, que transformou o basalto em um metabasalto (ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012). Essa alteração hidrotermal ocorreu ao longo de todos os componentes da rocha, sendo que os produtos dessa alteração podem ser superiores a 60% v/v (DUARTE et al., 2009, 2011). Em geral, esses produtos da alteração são argilominerais do grupo das esmectitas e celadonita (DUARTE et al., 2009; MEUNIER et al., 1988), o que torna esse material interessante para o uso em solos agrícolas.

Nesse contexto, com o propósito de avaliar o potencial de uso do basalto hidrotermalizado na agricultura, foram elaboradas as seguintes hipóteses: i) se o basalto hidrotermalizado possui características químicas e mineralógicas que podem fornecer nutrientes às plantas e melhorar as propriedades físico-químicas dos solos, bem como a homogeneidade garantindo a produção e uso em larga escala, então este material tem potencial para uso como remineralizador de solos agrícolas; ii) se o basalto hidrotermalizado tem a capacidade de solubilizar íons nutrientes e fornecer argilominerais ao solo, então deve ocorrer melhoria nas características químicas e mineralógicas do solo, com ações sobre a produtividade das culturas.

Para responder a essas hipóteses, foram estabelecidos os seguintes objetivos: i) avaliar a variabilidade mineralógica e geoquímica do basalto hidrotermalizado ao longo do perfil horizontal do fluxo Veia Alta, principal produtor de geodos na região de Ametista do Sul, bem como caracterizar esse material após moagem e separação de diferentes faixas granulométricas (Estudo I); ii) determinar a capacidade de solubilização de elementos químicos de interesse agrícola a partir do pó de basalto

hidrotermalizado, utilizando diferentes métodos de extração (Estudo II) e; iii) avaliar as propriedades químicas e mineralógicas de um Argissolo Vermelho-Amarelo aluminico sob campo nativo após à aplicação de pó de basalto hidrotermalizado, bem como verificar os efeitos na produção de pastagem e exportação de nutrientes pelas plantas (Estudo III).

2 REVISÃO DA LITERATURA

A agricultura brasileira é altamente dependente do uso de fertilizantes, que são, em sua maioria, importados. Entretanto, o país possui uma riqueza em termos de geodiversidade, o que têm estimulado a busca por fontes alternativas de fertilizantes em nível regional. Nesse sentido, a presente revisão de literatura irá abordar os principais aspectos relacionados ao consumo de fertilizantes no cenário nacional e mundial, ao uso de pós de rocha na agricultura, bem com uma breve descrição sobre as principais características do basalto hidrotermalizado da região de Ametista do Sul, que é objeto desse estudo.

2.1 Consumo mundial de fertilizantes

Os principais consumidores de fertilizantes no mundo são China (29,2%), Índia (13,5%), Estados Unidos (11,2%) e Brasil (7,4%), que juntos, respondem por mais de 60% de todo fertilizante consumido mundialmente. No ano de 2017, o Brasil importou aproximadamente 76% das matérias-primas para a formulação de fertilizantes usados na agricultura, o que corresponde a mais de 26 milhões de toneladas (ANDA, 2017). Ao mesmo tempo, o agronegócio é responsável por 23% do PIB do país, colocando-o entre os 10 maiores produtores e exportadores de carne, grãos e frutas (CNA, 2014).

O consumo de fertilizantes macronutrientes ($N + P_2O_5 + K_2O$) pode alcançar a marca de 201,6 milhões de toneladas ao final de 2020, com uma perspectiva de crescimento de 2% ao ano (FAO, 2017). No entanto, o mercado internacional de fertilizantes não reflete o déficit dos solos em nutrientes, mas sim a habilidade dos países em arcar com os preços do mercado (MANNING, 2010).

Entre os maiores consumidores mundias de fertilizantes, o Brasil se destaca pelo potencial de expansão da agricultura para novas áreas. Dos 851 milhões de hectares totais, ao menos 244,2 milhões estão sob uso agrícola (seja cultivo anual ou perene,

silvicultura ou pastagens) (IPNI, 2014). Por outro lado, na Índia e na China as terras agricultáveis têm sido reduzidas, sendo uma tendência para os próximos anos, muito em função da necessidade de reduzir os danos causados pela poluição (CGA, 2014; MISHRA, 2013) mesmo com a crescente população. Esses fatores compelem os governos asiáticos a estimular o aumento da produtividade para manter o adequado suprimento de alimentos. Nos Estados Unidos a produção agrícola é responsável pelo maior uso de área territorial, em torno de 51% em 2014 (USDA, 2014). Entretanto, condições climáticas desfavoráveis, como secas, chuvas e inundações levam a redução da produção em áreas importantes dos Estados Unidos, Rússia, Europa e China.

O subsídio dado pelos governos de China, Índia e Estados Unidos corresponde a mais da metade dos fertilizantes utilizados globalmente (IFA, 2014). Dessa forma, qualquer mudança na política de subsídio desses países pode afetar os preços praticados e a disponibilidade de fertilizantes no mercado global. Diferentemente do Brasil, a China, a Índia e os Estados Unidos, além de grandes consumidores, são grandes produtores de fertilizantes, especialmente nitrogênio, fósforo e enxofre (IFA, 2013). Esse fato demonstra a fragilidade do Brasil na atual dependência do mercado internacional.

2.2 Reservas mundiais de fertilizantes

Em relação à exploração dos minérios que compõe os fertilizantes usados na agricultura, as reservas de potássio apresentam distribuição geográfica limitada, encontradas em sua maioria no Canadá, Bielorrússia, China, Alemanha e Rússia. Até 2009 foi observado o aumento anual de produção, o que resultou em uma redução da idade de vida útil das minas, de 350 para 175 anos em 2013 (MANNING, 2015). Em relação aos demais nutrientes, o potássio é o que apresenta o maior déficit em nível global, levando à utilização das reservas do solo, especialmente em países em desenvolvimento (MANNING, 2010).

A produção de fósforo apresenta distribuição geográfica menos limitada, com grandes áreas de produção dispersas na China, Marrocos, Estados Unidos e Rússia

(IFA, 2013; MANNING, 2015). Entretanto, inventários mais pessimistas indicam que as reservas de rochas fosfatadas durariam entre 50 e 150 anos (SCHNUG; HANEKLAUS, 2014), ou seja, um recurso finito cada vez mais custoso (WHITE, 2014). Constantemente as estimativas das reservas mundiais são atualizadas e de acordo com Manning (2015), em sua revisão sobre suprimento de minerais para o futuro da agricultura, com a tecnologia atual de exploração, as reservas de fósforo durariam ainda cerca de 300 anos.

O crescimento econômico e a intensificação da agricultura têm exercido ao longo dos últimos anos uma enorme pressão sobre os recursos naturais, no que diz respeito à disponibilidade e qualidade de terras agricultáveis e água. O papel da agricultura na poluição da água é reconhecido e estudado nos Estados Unidos, União Europeia e outros países em desenvolvimento há décadas (FAO, 2013). Em nível global a agricultura é responsabilizada por severos impactos nas mudanças climáticas, degradação dos solos, poluição e redução da disponibilidade de água. Solos sob uso agrícola são grandes fontes de gases de efeito estufa, CO₂, CH₄ e N₂O (LAL, 2002). O uso excessivo de nitrogênio e de fósforo, sob a forma de fertilizantes solúveis, é reconhecidamente uma das maiores fontes de poluição difusa para a atmosfera, solos e água (FAO, 2013). Dessa forma, em longo prazo, a agricultura moderna intensiva, é insustentável, uma vez que deteriora as condições ambientais que a tornam possível, tendo como base seis práticas: cultivo intensivo de solo, monoculturas, irrigação, fertilização, controle químico de pragas e modificação genética (GLIESSMAN, 2001).

A eficiência agrônômica dos fertilizantes convencionais (cloreto de potássio, fosfatos solúveis, fertilizantes nitrogenados e calcário) é inegável, bem como sua importância histórica no aumento da produtividade agrícola e na expansão da agricultura desde a década de 70. Entretanto, o futuro da produção de alimentos e da segurança alimentar em nível mundial exige novas rotas e alternativas, disponíveis localmente e diversificadas, podendo ser tanto de origem orgânica quanto inorgânica. A sustentabilidade da agricultura passa pelo balanço de nutrientes na propriedade agrícola. Essa prática ainda hoje é uma lacuna a ser preenchida, uma vez que fornece as

informações sobre as múltiplas rotas de entradas e saídas de nutrientes dentro do agroecossistema ao longo do tempo (VITOUSEK et al., 2009).

O cenário de crescimento populacional, insegurança alimentar, degradação dos solos, escassez de água (BRANCA et al., 2013), mau uso de fertilizantes, além da pressão internacional para a redução da emissão de gases de efeito estufa, forçarão os países em desenvolvimento a buscar novas fontes locais para o suprimento de nutrientes para a agricultura. Outro aspecto fundamental a considerar no caso brasileiro é o aumento no custo dos fertilizantes, estando diretamente atrelado ao aumento do dólar, do custo dos combustíveis e do frete interno.

Esses fatores revelam a importância em desenvolver fontes alternativas de nutrientes, bem como desenvolver tecnologia para a utilização comercial de rochas locais, tais como as rochas silicatadas.

A aplicação de rochas multinutrientes para propósitos agrícolas não é uma novidade. A técnica já era amplamente utilizada na antiguidade por egípcios, gregos e romanos, que reconheciam o valor de certas rochas como mármore, calcários e salitres, no aumento da produtividade. No final do século 19, o trabalho de Hensel “Pães de pedra” (1890) utilizava rochas moídas como fertilizantes, levando em conta o menor custo e a disponibilidade geológica local (van STRAATEN, 2006). Atualmente, a utilização de rochagem, ou seja, a aplicação direta de pós de rocha não convencionais para fins de fertilização de solos é mais comum na agricultura orgânica e na agroecologia (THEODORO et al., 2013). Entretanto, pesquisas recentes estão sendo desenvolvidas com o uso da rochagem em sistemas convencionais, como para o cultivo de cana-de-açúcar (DUARTE et al., 2013) pastagem (SOUZA et al., 2013) e soja (SORATTO; CRUSCIOL, 2013).

Estudos desenvolvidos por Gilman (1980) na Austrália observaram que escória de basalto poderia ser utilizada com sucesso para prevenir perda de nutrientes em solos tropicais altamente intemperizados. A partir desses trabalhos, diversos outros tipos de rocha foram testados no Brasil. Além do basalto, micaxistos e fonolitos mostraram

resultados positivos em sistemas de solos lateríticos (LEONARDOS et al., 1987; THEODORO et al., 2010). A lenta liberação de nutrientes por rochas silicáticas tem sido alvo de diversos estudos, tanto sob o ponto de vista agronômico quanto geoquímico (HARLEY; GILKES, 2000). As rochas basálticas estão entre as mais comumente estudadas, tanto devido a sua ampla distribuição global, como por sua rica composição química, cujos efeitos mais reportados são elevação do pH, redução da acidez potencial e redução na adsorção do fósforo (GILMAN et al., 2001, 2002). Entre os nutrientes mais visados em estudos com rochas silicáticas, estão o potássio e o fósforo (RIBEIRO et al., 2010; SILVA et al., 2012). Outras possibilidades de aplicação, como sequestro de carbono e formação de solos artificiais (MANNING et al., 2013), também tem sido exploradas.

2.3 Fontes alternativas para fertilização de solos

O Brasil é considerado um país megadiverso, apresentando ampla variação de rochas, seja em termos de gênese, filiação química ou idade (THEODORO et al., 2010). O conceito de Geodiversidade vem se consolidando no Brasil desde a disponibilização do Mapa de Geodiversidade pela CPRM (2006). Essa ferramenta sintetiza os grandes geossistemas formadores do território nacional, possibilitando a identificação dos recursos minerais e hidrológicos, riscos geológicos e paisagens naturais, tendo como um de seus objetivos subsidiar as atividades produtivas no país (CPRM, 2010).

O Governo Brasileiro, levando em consideração a alta dependência da agricultura brasileira no mercado internacional de fertilizantes, lançou um plano setorial para mineração e agronegócio, estimulando novas plantas de fabricação de fertilizantes convencionais, bem como, incentivos a projetos de pesquisa em inovação para novas fontes de nutrientes para a agricultura. Os incentivos a pesquisa têm financiado estudos com o uso de rochas não convencionais para fins agrícolas e fertilização de solos.

Em dezembro de 2013, foi aprovada a Lei 12.890, cujo texto inclui “remineralizadores” (agrominerais), entre as categorias de insumos agrícolas previstas

na Lei 6.894 de 1980. Essa lei teve como objetivo permitir e regulamentar a comercialização de fontes alternativas de fertilizantes, como os pós de rochas e resíduos de mineração. O texto aprovado define “remineralizadores” como um “*material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como, promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo*”, estando obrigada, pessoa física ou jurídica, a proceder registro no Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2013). Recentemente, o MAPA normatizou e regulamentou o uso de pó de rocha para remineralização de solos agrícolas, por meio das Instruções Normativas (IN) 05 e 06 de 10 de março de 2016.

Diversos tipos de rochas e resíduos de processos de mineração têm sido estudados com propósito de aproveitamento para fins agrícolas. Dentre as rochas mais estudadas nos últimos anos destacam-se: filitos, mármore e sedimentares (no Estado do Pará), rochas sedimentares (Amazonas), sedimentos e micaxistos (Alagoas), anfibolitos, piroxenitos e fosfatos sedimentares (Bahia), pegmatitos e fonolitos (Minas Gerais), biotita xisto e fosfatos sedimentares (Tocantins), basaltos, xistos, granodioritos e serpentinitos (São Paulo) (THEODORO et al., 2010), sienitos em Goiás (GADOIS; SKORINA; ALLANORE, 2014), arenito zeolítico no Rio de Janeiro (BERNARDI et al., 2010; MONTE et al., 2010), e basalto hidrotermalizado no Rio Grande do Sul (ABREU et al., 2014). Na Tabela 1, é apresentada comparativamente a composição química de rochas não convencionais e fontes orgânicas comumente aplicadas na adubação. Estão destacados os elementos mais abundantes, entretanto, no material oriundo de rochas, é comum a presença de elementos traço como cobre, cobalto, zinco, lítio, titânio, níquel, chumbo, vanádio e cádmio. Para indicação de uso, os teores desses elementos devem estar dentro do limite de segurança, caso contrário, o uso do pó de rocha é inviabilizado.

Tabela 1 - Composição química de rochas e materiais orgânicos para fins agrícolas. Passo Fundo – 2017

Rocha	Elementos principais (%)										
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	S	N
Basalto Hidrotermal ¹	45,93	15,38	12,47	8,81	4,68	2,24	0,78	0,53	0,22	-	-
Gnaise ²	54,7	12,3	14,8	6,1	2,4	3,7	2,5	1,1	0,2	-	-
Charnockito ²	60,4	8,0	13,6	5,1	3,0	2,2	2,7	1,4	0,1	-	-
Esteatito ²	47,2	8,6	4,2	2,3	24,3	0,01	0,01	0,02	0,1	-	-
Calcário de xisto ³	-	-	-	20,50	13,60	-	0,6	0,2	-	1,09	-
Micaxisto ⁴	57,8	8,6	17,4	1,8	4,6	2,3	3,4	0,2	0,05	-	-
Migmatito ⁵	70,29	4,23	13,24	2,42	0,99	2,87	4,33	0,15	0,07	-	-
Granodiorito ⁵	67,45	6,02	12,44	2,22	0,72	2,44	4,63	0,22	0,22	-	-
Dacito ⁵	64,00	5,82	14,71	3,35	2,35	3,43	3,67	0,21	0,09	-	-
Material orgânico											
Cama de frango (3-4 lotes) ⁶	-	-	-	5,6	1,3	-	2,5	3,5	-	-	3,2
Esterco sólido suínos ⁶	-	-	-	3,92	1,3	-	2,9	2,8	-	-	2,1
Vermicomposto ⁶	-	-	-	1,96	0,83	-	1,7	1,3	-	-	1,5

Fonte: ¹ Abreu et al. (2014); ² Carvalho et al. (2013); ³ Bamberg et al. (2013); ⁴ Batista et al. (2013); ⁵ Grecco et al. (2013); ⁶ CQFS-RS/SC (2004).

A rochagem parte do princípio de que a aplicação poderá aportar, de forma complementar, macro e micronutrientes minerais, na adubação de solos pobres, degradados e/ou sujeitos a agricultura intensiva (RAMOS et al., 2015). No entanto, os resultados científicos de experimentos usando pós de rocha para a fertilização de solos muitas vezes são contrastantes.

Os minerais formadores de rocha de rochas ígneas e metamórficas contêm a maioria dos nutrientes requeridos por plantas superiores para o crescimento e desenvolvimento. Os piroxênios são alterados na sua constituição quando colocados em pó em solos, liberando Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺-Fe³⁺, enquanto os feldspatos podem ser potássicos (KAlSiO₃) ou calco-sódicos (NaAlSi₃O₈ e CaAl₂Si₂O₈), e em reação ao solo, liberam K⁺, Ca²⁺ e Na⁺ (BRADY; WEIL, 2002; RESENDE et al., 2007). As taxas de intemperismo observadas nos feldspatos são variáveis, principalmente devido às diversas estruturas existentes. As micas também possuem taxas de intemperismo variáveis e não existe uma relação simples entre a liberação de K e as propriedades estruturais da mica. Em experimentos em vaso, Manning et al. (2017) observaram que

feldspatos e micas podem ser efetivamente fontes de K para o desenvolvimento de plantas. A biotita é um componente comum de rochas graníticas e pode conter Mg e Fe, juntamente com quantidades apreciáveis de vários oligoelementos (Mn, Zn, Cu).

Ribeiro et al. (2010), observaram aumento nos conteúdos de K e P no solo após aplicação de pós de rochas silicáticas (ultramáfica alcalina e brecha piroclástica). Ainda, houve aumento do pH e da saturação por bases dos solos com a aplicação da rocha ultramáfica alcalina. Os estudos conduzidos por Guelfi-Silva et al. (2013), mostram que os pós de rocha obtidos de rochas ultramáfica, biotite xisto, flogopita e brecha podem fornecer, além de K, nutrientes como Ni, Cu e Zn. Trabalhos com o uso de rochas basálticas mostram melhoria nas propriedades químicas do solo e aumento da produtividade em cacau, milho, mandioca, cana-de-açúcar e arroz (SHAMSHUDIN; ANDA, 2012; THEODORO; LEONARDOS, 2006).

Em experimentos em vaso usando pó de granito, Hinsinger et al. (1996), observaram aumento nos teores do K trocável do solo, no pH e no rendimento de plantas de trigo. Silva et al. (2013), em seu trabalho verificaram aumento no rendimento de plantas de azéveo com o aumento da dose aplicada de pó de granito (composto principalmente de mica). Esses autores também constataram aumento da absorção de Ca, Mg e K pelas plantas, e no solo, elevação do pH, da CTC e redução da saturação por Al^{3+} . No entanto, os estudos realizados por Bolland e Baker (2000), utilizando pó de granito em testes a campo, não identificaram efeitos no solo, e ainda foi verificada redução no rendimento do trigo com a aplicação de doses de 20 t/ha.

Trabalhos usando rejeitos de mineração ricos em nefelina e biotita mostram boa capacidade no fornecimento de K para as plantas, enquanto que o K fornecido a partir de feldspatos foi praticamente insignificante (BAKKEN et al., 1997; BAKKEN et al., 2000; GAUTNEB; BAKKEN, 1995; MOHAMMED et al., 2014). Ainda assim, alguns trabalhos mostram aumento no rendimento de cebola com a aplicação de feldspato (ALI; TAALAB, 2008), como também, se misturado na proporção 1:1 com sulfato de K, aumento no rendimento e na qualidade de batatas (ABDEL-SALAM; SHAMS, 2012; LABIB et al., 2012).

A complexidade de fatores que controlam a dissolução de minerais no solo é variável. Muitas vezes não são observados efeitos benéficos significativos para o crescimento de plantas (CAMPBELL, 2009; HARLEY; GILKES, 2000; RAMEZANIAN et al., 2013), ou ocorrem efeitos fracamente significativos (HINSINGER et al., 1996; MOHAMMED et al., 2014), com a aplicação de pós de rocha. No entanto, como destacado por Manning et al. (2017), isso se deve ao fato de que a composição mineralógica do solo não foi levada em consideração. Se um solo já contém o mineral que é aplicado, é uma consequência da Regra de Fase que a adição de mais do mesmo mineral não alterará a composição da solução do solo, até que esse mineral tenha sido consumido. Portanto, a indicação de uso de pós de rocha para a remineralização de solos deve levar em consideração, além da capacidade de dissolução dos minerais, os baixos teores de ocorrência no solo, de forma a garantir que o efeito de um determinado aditivo mineral se distinga verdadeiramente de outros fatores.

Fertilizantes de liberação lenta como os pós de rocha podem ou não sofrer algum tipo de processo industrial, como reportado por Gadois, Skorina e Allanore (2014). Esses autores desenvolveram um tratamento hidrotermal para sienitos, dando origem a um novo produto comercial, o “hidrosienito”, permitindo um aumento de 25 vezes na liberação de K, quando comparado com a rocha apenas moída. No Cerrado brasileiro, a região de expansão da soja, vários tipos de tectossilicatos, sienitos enriquecidos em K, têm sido testados para suprimento de potássio (K_2O - 14,5%) (OLIVEIRA et al., 2014).

A influência dos processos bióticos na alteração e dissolução de minerais e rochas silicatadas é reconhecida, como por exemplo o efeito da rizosfera em micas, flogopitas e basalto (HINSINGER et al., 1992, 2001), resultando em rápidas alterações mineralógicas induzidas pelas raízes. Ensaio microbiológicos com *Aspergillus niger* para fins de solubilização de pós de rocha mostram que esse fungo é capaz de produzir ácido oxálico e cítrico, conhecidos ácidos orgânicos com efeito de solubilização (LOPES–ASSAD et al., 2006). Lian et al. (2008), mostraram que *Aspergillus fumigatus* promoveu a liberação de K por ao menos 3 rotas: complexação de ligantes orgânicos, imobilização de biopolímeros como componentes insolúveis das secreções, e forças mecânicas em associação com contato físico direto entre células e partículas de

minerais. Também foi observada a quebra dos grãos de minerais por larvas e minhocas em misturas de húmus artificial e feldspatos potássico e quartzo (SUZUKI; MATSUBARA; HOSHINO, 2003). Ainda, estudos que envolvem a mistura de pós de rocha e compostos orgânicos e/ou adição de bactérias solubilizadoras mostram aumento na disponibilidade de nutrientes, no rendimento de culturas, e menor custo quando comparados a fertilizantes solúveis (BADR, 2006; HELLAL et al., 2009; HELLAL et al., 2013; SUPANJANI et al., 2006). Dessa forma, estudos que envolvam o uso de microrganismos ou misturas com materiais orgânicos são necessários para entender o potencial de dissolução dos minerais e liberação de nutrientes a partir dos pós de rochas aplicados ao solo.

Em suma, o uso de pós de rocha levou a resultados significativos quando aplicados principalmente em solos altamente intemperizados, em ambientes tropicais, bem como em combinação com materiais orgânicos e microrganismos. Apesar de apresentar resultados positivos em diversos trabalhos, o uso em larga escala ainda carece de estudos a longo prazo nos diversos agroecossistemas existentes. Dessa forma, existe a necessidade de se conhecer a composição química e mineralógica das rochas, as taxas de dissolução dos minerais nos diferentes ambientes e solos, bem como devem ser levadas em consideração as vantagens e desvantagens para indicação de uso desse tipo de insumo (Tabela 2).

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens em relação às características apresentadas por rochas alternativas como fontes de nutrientes em relação às fontes convencionais. Passo Fundo – 2017

Vantagens	Desvantagens
Grande abundância e ocorrência bem distribuída no território nacional, permitindo utilização em nível regional.	Necessita adaptação de tecnologia para produção e distribuição dos produtos oriundos de fontes alternativas.
Baixa solubilidade das fontes racionaliza o uso, e diminui no médio e longo prazo a necessidade de fontes solúveis pelo aumento da fertilidade e do efeito residual.	Baixa concentração de macronutrientes como o K pode limitar o uso ou exigir complementação com outras fontes. Solubilidade variável, pois as rochas são compostas por diversos minerais, apresentando dissolução incongruente.
Baixo custo de produção e simplicidade do processo produtivo permite mineração de pequeno porte com tecnologia de baixo custo, semelhante à indústria de calcário em relação ao processo de moagem.	Limitação do ponto de vista logístico, pois se adequa à cadeia produtiva regional e de pequeno porte. Necessita regulamentação específica para garantia de qualidade de produto.
A rica composição mineral e de elementos químicos macro e micronutrientes nas rochas, permite a recuperação gradual da fertilidade pelo intemperismo dos minerais no solo.	A rica composição mineral pode dificultar a recomendação agrônômica.
O efeito condicionador no solo é produto da formação de novas fases minerais com maior ASE (Área Superficial Específica) e CTC (Capacidade de Troca de Cátions)	Demanda estudos de longo prazo na aplicação de diversos solos, quantidade e granulometrias variadas, bem como testes agrônômicos com diferentes cultivares.

Fonte: Adaptado de Martins et al. (2010).

2.4 Derrames basálticos portadores de geodos em Ametista do Sul - RS

Os derrames basálticos portadores de geodos de ametista estão localizados na província vulcânica Paraná e se formaram a aproximadamente 135 Ma, durante um intenso vulcanismo fissural no período Cretáceo, relacionado à ruptura do Gondwana e a separação do continente Sul-Americano da África e formação do Oceano Atlântico Sul (ALMEIDA et al., 2017; BAKSI, 2017; PINTO; HARTMANN, 2011; ZALÁN et al., 1990). Essa província localiza-se na porção centro-oriental da América do Sul, ocupando aproximadamente 917.000 km² entre Brasil, Paraguai, Argentina e Uruguai

(FRANK; GOMES; FORMOSO, 2009). No Grupo Serra Geral, as rochas são predominantemente máficas, constituídas de basaltos e basaltos andesíticos de filiação toleítica (mais de 90 % do volume). Também ocorrem rochas félsicas (riodacitos e riolitos) intercaladas no topo da sequência vulcânica (aproximadamente 4% do volume).

Os derrames portadores de geodos mineralizados a ametista em Ametista do Sul tem uma estruturação interna da base para o topo da seguinte forma: i) nível vesicular de base; ii) nível central cujo fraturamento não corresponde ao entablamento, mas fraturas muito irregulares e é, nesse nível, que ocorre a zona dos geodos e; iii) nível vesicular de topo (SCOPEL, 1997). As estruturas internas de derrames individuais persistem lateralmente. Os derrames mineralizados não mantêm lateralmente a mesma espessura, variando em torno de 5 m. A zona dos geodos varia de 2 a 3 metros.

Os fluxos de basalto que abrigam geodos de ametista foram intensamente alterados por um evento epigenético de alteração hidrotermal, que transformou o basalto em um metabasalto (ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012). Essa alteração hidrotermal ocorreu ao longo de todos os componentes da rocha, sendo que os produtos dessa alteração podem ser superiores a 60% v/v (DUARTE et al., 2009, 2011). Em geral, esses produtos da alteração são argilominerais do grupo das esmectitas e celadonita (DUARTE et al., 2009; MEUNIER et al., 1988), o que torna esse material interessante para o uso em solos agrícolas.

Mais de 600 minas foram abertas no distrito mineiro de Ametista do Sul ao longo dos últimos 50 anos, sendo que cerca de 300 permanecem atualmente ativas (HARTMANN et al., 2015). A exploração de geodos é feita em galerias horizontais subterrâneas que atingem em média 50 a 100 metros de comprimento (MARKOSKI, 2006). A produção de geodos é em torno de 600 t/mês, sendo que durante o processo de exploração, estima-se que sejam geradas cerca de 30.000 t/mês de rejeitos de basalto hidrotermalizado, que se acumulam ao lado das minas de exploração, causando um passivo ambiental. Esse passivo ambiental se caracteriza como uma externalidade a acumulação dos rejeitos, principalmente quando ocorre em encostas de morros, o que traz comprometimento ao ambiente, principalmente devido ao assoreamento das

drenagens (MARKOSKI, 2006). A eliminação dos grandes volumes de basalto hidrotermalizado é um problema sério para as empresas de produção e, até agora, não existe um método viável para a reutilização do produto. Dessa forma, todo esse material, de uma riqueza geológica particular, acaba se acumulando ao lado das minas como um rejeito da indústria de mineração de ametistas.

3 CAPÍTULO I

Caracterização mineralógica e geoquímica de um derrame de basalto hidrotermalizado portador de geodos de ametista

3.1 Resumo

A exploração de geodos de ametista na região de Ametista do Sul, no Rio Grande do Sul, gera uma grande quantidade de rejeitos de basalto hidrotermalizado, que se acumulam ao lado das minas. Esse material possui potencial para uso agrícola como remineralizador de solos, mas requer avaliação da variabilidade na composição química e mineralógica para indicação técnica. Este trabalho teve como objetivo avaliar as características mineralógicas e geoquímicas ao longo do perfil horizontal de um derrame basáltico hospedeiro de geodos. Para isso, amostras de basalto hidrotermalizado foram coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos, ao longo de 4,7 km de extensão, e em duas posições por mina: próximo e afastado dos geodos. As amostras de basalto foram submetidas à moagem até a obtenção de partículas < 0,3 mm. Essa fração foi ainda subdividida nas subfrações: 50 µm - 0,3 mm; 2-50 µm e < 2 µm. Foram realizadas análises petrográficas, difração de raios-X, fluorescência de raios-X, pH, condutividade elétrica, perda ao fogo, capacidade de troca de cátions e densidade. O basalto hidrotermalizado é constituído por plagioclásios, clinopiroxênios, minerais opacos e apatita como mineral acessório, e está bastante alterado para argilominerais na matriz ou preenchendo as vesículas. O material coletado nas diferentes minas tem uma assembleia mineralógica e composição geoquímica semelhante. No entanto, o basalto localizado próximo aos geodos está ligeiramente mais alterado para argilominerais. Os argilominerais identificados são predominantemente do tipo esmectita e celadonita. As subfrações 50 µm - 0,3 mm e 2-50 µm preservam as características em relação ao material original, mas com quantidades menores desses argilominerais, que ficam provavelmente oclusos dentro das partículas/agregados maiores. Devido às pequenas variações nas características geoquímicas e mineralógicas, o uso de basalto hidrotermalizado como remineralizador de solos pode ser indicado independente do ponto de coleta ou da mistura de materiais nessa zona de exploração de geodos.

Palavras-chave: 1. Metabasalto. 2. Bacia do Paraná. 3. Argilominerais 2:1. 4. Remineralizador.

3.2 Introdução

As rochas vulcânicas que abrigam geodos de ametista na área de mineração de Ametista do Sul - RS, Sul do Brasil, se formaram a cerca de 135 Ma atrás (PINTO et al., 2011; THIEDE; VASCONCELOS, 2010), e foram afetadas por um evento epigenético de alteração hidrotermal (DUARTE et al., 2009; HARTMANN et al., 2012). Esse

evento alterou a matriz microcristalina da rocha, favorecendo a formação de argilominerais do tipo esmectita e celadonita (MEUNIER et al., 1988; ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012), sendo os produtos globais da alteração da rocha superiores a 60% em zonas mineralizadas (DUARTE et al., 2009, 2011), transformando o basalto em um metabasalto (ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012).

Os principais depósitos de ametista na área de mineração de Ametista do Sul estão alojados em fluxos de magma do tipo Pitanga, rico em Ti ($\text{TiO}_2 > 3 \text{ wt}\%$) (GILG et al., 2003; PINTO; HARTMANN, 2011), e ocorrem em três fluxos conhecidos localmente como Veia Alta, Veia do Meio e Veia Baixa. O fluxo Veia Alta é o principal horizonte produtor de geodos na região, com cerca de 600 t/mês (HARTMANN; PERTILLE; DUARTE, 2017). Esses três fluxos possuem características geoquímicas distintas entre si (ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012), e são classificados como basaltos toleíticos com características máficas (45-52% SiO_2), rochas típicas da província vulcânica do Paraná.

Apesar de estudos descreverem os processos de modificação do basalto em basalto hidrotermalizado ou metabasalto, e principalmente as questões relacionadas à gênese dos geodos (DUARTE et al., 2009; GILG et al., 2003, 2014; HARTMANN; BAGGIO, 2014; PROUST; FONTAINE, 2007a, b; SCOPEL et al., 1998), a variabilidade espacial do metabasalto ao longo do perfil horizontal em uma zona de exploração de ametistas ainda não foi totalmente detalhada. Caracterizar o basalto que abriga os geodos de ametista possibilita fazer inferências geológicas sobre os processos de formação que modificaram o basalto em metabasalto, bem como permite classificar esse material que é um rejeito da indústria de mineração para indicação de usos. Um uso promissor desse rejeito é, por exemplo, como remineralizador de solos agrícolas.

De acordo com a Lei nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013, remineralizador é *“todo material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do*

solo”. Nesse sentido, a IN MAPA 05/2016, estabelece as regras para o uso de remineralizadores destinados à agricultura no Brasil, sendo exigidas especificações e garantias do produto em relação à natureza física e teores mínimos de nutrientes.

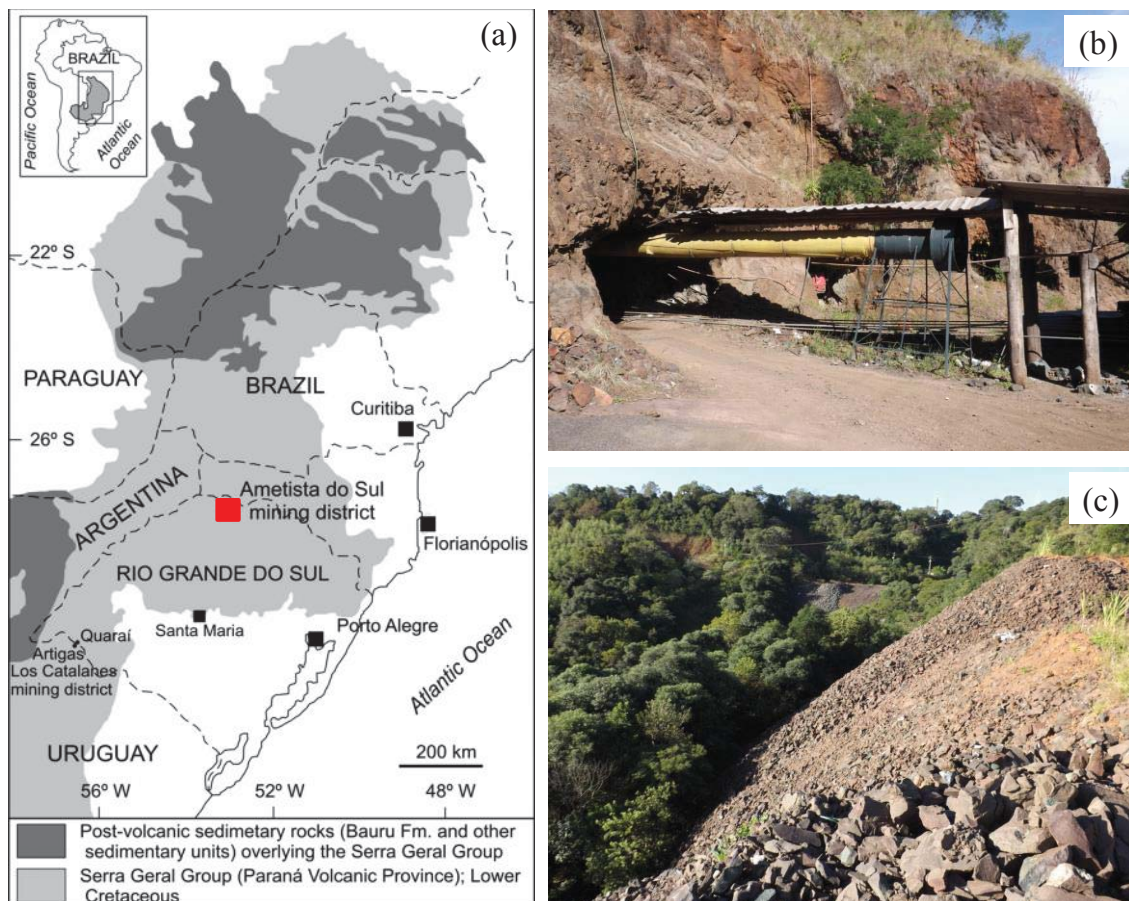
Os objetivos desse trabalho foram: i) avaliar a variabilidade mineralógica e geoquímica do basalto hidrotermalizado ao longo de um dos principais fluxos de lava produtores de geodos, na região de Ametista do Sul; ii) avaliar a mineralogia e a composição química do basalto após moagem e separação em diferentes faixas granulométricas; iii) discutir seu uso potencial para a remineralização de solos agrícolas.

3.3 Material e Métodos

O trabalho foi realizado em um derrame basáltico portador de geodos de ametista no município de Ametista do Sul – RS, Sul do Brasil (Figura 1a). O derrame é do tipo Pitanga e está localizado na zona de exploração conhecida como Veia Alta. Nesse derrame, os geodos são explorados através da abertura de minas (Figura 1b), e os rejeitos de basalto hidrotermalizado se acumulam ao lado das minas (Figura 1c).

As amostras de basalto hidrotermalizado foram coletadas em cinco minas ativas (M1, M2, M3, M4 e M5), localizadas conforme descrito na Tabela 1. A distância entre as minas M1 e M5 perfaz 4,7 km de extensão. A amostragem foi realizada em dois pontos por mina: i) basalto localizado próximo aos geodos de ametista (PG), retirado na camada dos 15 cm que circundam os geodos com aproximadamente 0,5-1,0 m de altura e; ii) basalto localizado afastado dos geodos de ametista (AG), a cerca de 5 m dos geodos (Figura 2).

Figura 1 – (a) Mapa geológico da província vulcânica do Paraná, na Bacia do Paraná, e localização do distrito mineiro de Ametista do Sul; (b) mina de exploração de geodos de ametista no fluxo Veia Alta, em Ametista do Sul; (c) basalto hidrotermalizado acumulado ao lado de uma das minas de exploração de geodos. Ametista do Sul – 2014



Fonte: (a) Rosenstengel e Hartmann (2012); (b, c) Autor (2014).

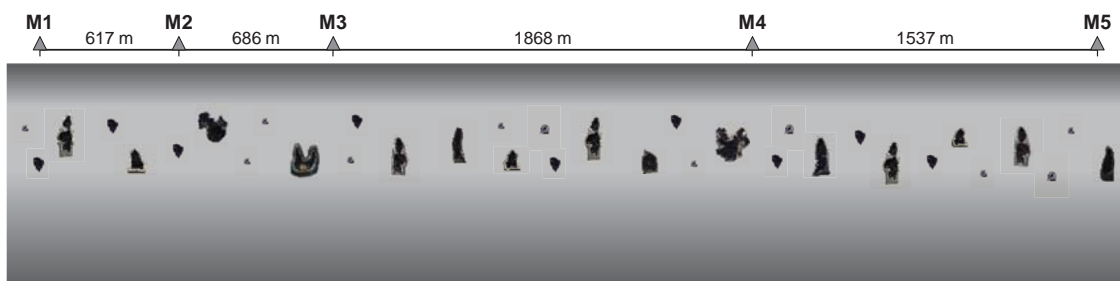
Tabela 1 – Localização das minas onde foram coletadas amostras de basalto hidrotermalizado em Ametista do Sul, RS. Ametista do Sul - 2014

Identificação das minas	Localização	Coordenadas – UTM SIRGAS2000		Elevação*
		mE	mS	
M1	Linha Barreiro Grande	282.110	6.972.916	433 m
M2	Linha Barreiro Grande	282.617	6.972.563	433 m
M3	Linha Barreiro Grande	282.241	6.971.989	423 m
M4	Linha Quebrinha	283.840	6.971.021	431 m
M5	Linha São Roque	285.213	6.970.328	444 m

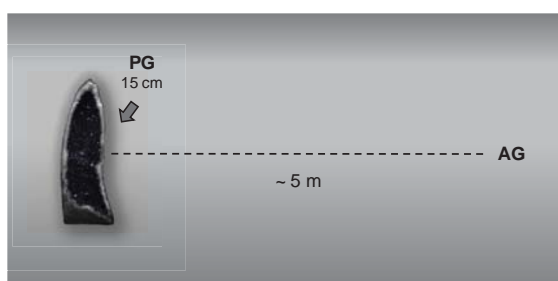
Nota: * Metros acima do nível do mar.

Figura 2 – (a) Ilustração mostrando as posições de coleta de basalto hidrotermalizado nas diferentes minas de exploração de geodos de ametista; (b) detalhe de como foi realizada a amostragem do basalto coletado próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo (AG); (c) imagem de um geodo de ametista encaixado no basalto hidrotermalizado. Ametista do Sul – 2014

(a)



(b)



3.3.1 Petrografia

A análise petrográfica em microscópio óptico tem como objetivo identificar as fases minerais e seus sítios de cristalização. Para isso, foram confeccionadas lâminas delgadas utilizando-se a técnica de endurecimento superficial rápido (CROIVISIER, 1979). As amostras foram analisadas em um microscópio óptico Nikon Eclipse E600 POL sob luz transmitida e polarizada refletida, e as imagens foram obtidas usando o programa NIS-Elements D 3.0.

3.3.2 Análises químicas e físicas

Análises químicas e físicas das rochas foram realizadas em triplicata, após moagem manual do basalto até a obtenção de partículas < 0,3 mm, usando almofariz de porcelana e pistilo. A perda ao fogo (LOI, *loss by ignition*) foi determinada pela diferença de peso após a combustão da amostra a 1000 °C. O pH foi medido em água (relação sólido:solução 1:1). A condutividade elétrica foi determinada em um condutivímetro Digimed DM-3, com uma relação sólido:solução 10:1, e os resultados expressos em $\mu\text{S}/\text{cm}$. A capacidade de troca de cátions (CTC) foi determinada pelo método da saturação com Mg^{2+} : amostras de 10 mg foram saturadas com MgCl_2 1 mol/L (5 repetições) e em seguida lavadas com álcool etílico até a ausência de cloreto. As amostras foram então colocadas em contato com uma solução de acetato de amônio 1 mol/L, e o Mg^{2+} deslocado pelo NH_4^+ foi medido por espectrometria de absorção atômica (AAS) (RIGHI; TERRIBILE; PETIT, 1995). A CTC foi expressa em cmol_c/kg .

3.3.3 Distribuição do tamanho de partículas

A fração < 0,3 mm foi separada em 3 subfrações (F1: 50 μm - 0,3 mm; F2: 2-50 μm e F3: < 2 μm ou argila). Para isso, as amostras de pó de basalto foram submetidas à dispersão química usando NaOH 1 mol/L, agitação mecânica e ultrassom (Hielscher Ultrasonic Processor modelo UP200HT). A subfração F1 foi separada por peneiramento, e as subfrações F2 e F3 foram separadas por sedimentação (GEE; BAUDER, 1986). A massa das diferentes frações foi recuperada e calculada em porcentagem de peso ($w\%$).

3.3.4 Densidade da rocha em massa

Amostras de rocha com aproximadamente 5 cm^3 foram secas a 110 °C, pesadas, colocadas em um dessecador e submetidas a pressão de vácuo para desgaseificação. Em seguida, as amostras foram saturadas com água desgaseificada e pesadas submersas em

água para determinação do volume (FLINT; FLINT, 2002). A densidade da rocha em massa (DS) foi expressa em g/cm^3 .

3.3.5 Análises mineralógicas

Os padrões de difração de raios-X (DRX) da fração $< 0,3$ mm e das subfrações F1, F2 e F3 foram registrados usando um difratômetro de raios-X Bruker D8 Advance (radiação $\text{Cu-K}\alpha$, operando a 40 kV e 40 mA). Os padrões DRX da fração $< 0,3$ mm e das subfrações F1, F2 e F3 foram obtidos em amostras em pó orientado aleatoriamente, entre 3 e $65^\circ 2\theta$. A subfração argila (F3) foi ainda saturada com Ca (CaCl_2 0,5 mol/L) e com K (KCl 1 mol/L). Para essa condição, os padrões de DRX da subfração F3 foram obtidos a partir de amostras em depósito orientado, feitas em lâminas de vidro e secas à temperatura ambiente. A mesma massa de amostra (15 mg) foi utilizada para preparar as lâminas, permitindo uma comparação mineralógica entre as diferentes amostras. Os padrões DRX da argila saturada com Ca foram registrados entre 3 e $35^\circ 2\theta$ em condições normais (temperatura ambiente) e após solvatação com etilenoglicol (vapor EG a 50°C dentro de um dessecador, durante 24 h). Para a fração de argila saturada com K, os padrões DRX foram registrados entre 3 e $35^\circ 2\theta$ em condições normais (temperatura ambiente), e após aquecimento a 150 , 350 e 550°C . A interpretação dos padrões DRX seguiu as recomendações de Brindley e Brown (1980).

Algumas das reflexões de raios-X d_{001} mais complexas dos padrões de DRX obtidos a partir da fração argila saturada com Ca em preparações secas ao ar e após solvatação com etileno glicol foram decompostas em picos elementares usando o software DECOMPXR[®] (LANSON; BESSON, 1992). Essa técnica permite realizar uma identificação inicial dos componentes de argila dentro do pico. Após a remoção da linha de base, as curvas elementares gaussianas foram utilizadas para ajustar o padrão experimental. A contribuição de cada mineral para a intensidade difratada é obtida pela área dos picos considerados sobre a soma da intensidade de todos os picos no domínio angular escolhido. A porcentagem da área superficial de um pico não corresponde à porcentagem em peso dos minerais de argila correspondentes, mas as variações das

intensidades relativas estão ligadas a variações nas quantidades de minerais (LANSON, 1997).

3.3.6 Composição química total

A composição química total do pó de basalto e das subfrações F1, F2 e F3, foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX), utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X de energia dispersiva Bruker Ranger S2. Amostras em triplicata do pó de rocha (fração < 0,3 mm) e das subfrações F1, F2 e F3 foram secas a 105 °C e preparadas pelo método do pó compactado (prensagem da amostra a 25 ton/cm², com ácido bórico na base para a formação de pastilhas). As medições foram realizadas a 50kV e 100 µA em um tempo de 300 s por medição. Os resultados foram expressos na forma de óxidos.

Os teores dos principais elementos constituintes da rocha basáltica foram comparados entre o material coletado próximo ao geodo de ametista e distante do geodo, e as subfrações foram comparadas com a composição química total da rocha.

3.3.7 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância. Quando significativas, as médias foram comparadas usando o teste T ($p < 0,05$).

3.4 Resultados

3.4.1 Petrografia do basalto hidrotermalizado

As rochas basálticas na zona de ocorrência dos geodos são de cor cinza com pontuações esverdeadas. Macroscopicamente, o basalto próximo aos geodos (PG) e o basalto afastado dos geodos (AG) são semelhantes quanto à estrutura e textura. Entretanto, o basalto PG possui uma coloração um pouco mais escura que AG. Classifica-se como rocha holocristalina microporfirítica a micro-glomeroporfirítico.

Imagens ao microscópio óptico revelam uma matriz microcristalina, com granulação que varia de fina a média (Figura 3a e 3c). Observam-se fenocristais (porcentagem inferior a 5% do volume das rochas), microfenocristais e uma quantidade significativa de vesículas.

Os minerais identificados na matriz são plagioclásio, clinopiroxênio, olivina, opacos, e apatita como mineral acessório. Estes minerais estão envoltos por uma mesóstase que varia de cor castanho a marrom. As vesículas são a principal estrutura associada e variam em tamanho e forma.

Plagioclásios e clinopiroxênios têm graus de fraturamento variáveis, desde cristais pouco fraturados até intensamente fraturados (Figura 3e). Em geral, no basalto AG esses minerais são menos fraturados que no basalto PG. As bordas corroídas dos plagioclásios e clinopiroxênios são resultado da ação da mesóstase nesses minerais. A corrosão das bordas forma reentrâncias, as quais são preenchidas por um filme criptocristalino de cor marrom-escuro (Figura 3e, 3g e 3j). Os fenocristais de plagioclásio e clinopiroxênio têm cerca de 1,00-1,25 mm de tamanho, mas alguns plagioclásios podem atingir 2,5 mm. Na textura intergranular, esses minerais variam de 0,1 a 0,4 mm de tamanho.

As olivinas estão completamente substituídas por fases secundárias. Possuem formas subédricas e arredondadas e são identificadas nas lâminas petrográficas como um plasma argiloso variando de bege a verde-amarelado. Nas bordas e fraturas a alteração se dá para cor marrom escuro (Figura 3e, 3g e 3j).

Os minerais opacos aparecem associados à mesóstase, e ocorrem como cristais arredondados, cruciformes ou na forma de ripas (Figura 3g). Possuem coloração amarelo dourado vistas em luz transmitida (Figuras 3a, 3g e 3j), tamanho de até 0,8 mm, e estão normalmente localizados no entorno dos cristais de plagioclásio (Figura 3j). Os minerais opacos também ocorrem como fases secundárias na rocha em função da oxidação do ferro, mostrando coloração avermelhada vistas sob luz polarizada refletida (Figura 3l).

Os cristais de apatita observados em microscópio óptico têm formas de seções hexagonais ou de finas agulhas dispostas em duas direções, e também estão associados à mesóstase (Figura 3c).

A mesóstase é criptocristalina, constituída de uma massa homogênea cristalizada nos espaços intersticiais entre os grãos de plagioclásio e clinopiroxênio da matriz (Figura 3e) ou em torno das vesículas (Figura 3h e 3i). Nessa massa, são observados micrólitos ripiformes de cristais incolores dispostos sem orientação preferencial (Figura 3a e 3e). A mesóstase é semelhante para o basalto PG e o basalto AG.

As vesículas aparecem em quantidades e distribuição variáveis. Vesículas com formato esférico ocorrem ocasionalmente (Figura 3k), enquanto as de formato ameboide são mais comuns (Figura 3h). As vesículas são tangenciadas por plagioclásios, clinopiroxênios, minerais opacos e mesóstase. Alguns desses minerais estão englobados parcial ou totalmente pelas vesículas, mostrando que estas podem se moldar a forma dos cristais (Figura 3c). Em geral possuem tamanho que varia de 0,1 a 0,5 mm, mas podem ocorrer raros exemplares com até 4-5 mm de tamanho (Figura 3k e 3l). O material que preenche as vesículas é criptocristalino de cor bege a amarelo na borda e verde em direção ao centro (Figura 3b e 3l).

Figura 3 – Imagens de lâminas petrográficas de basalto hidrotermalizado coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos de ametista (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017

(Continua)

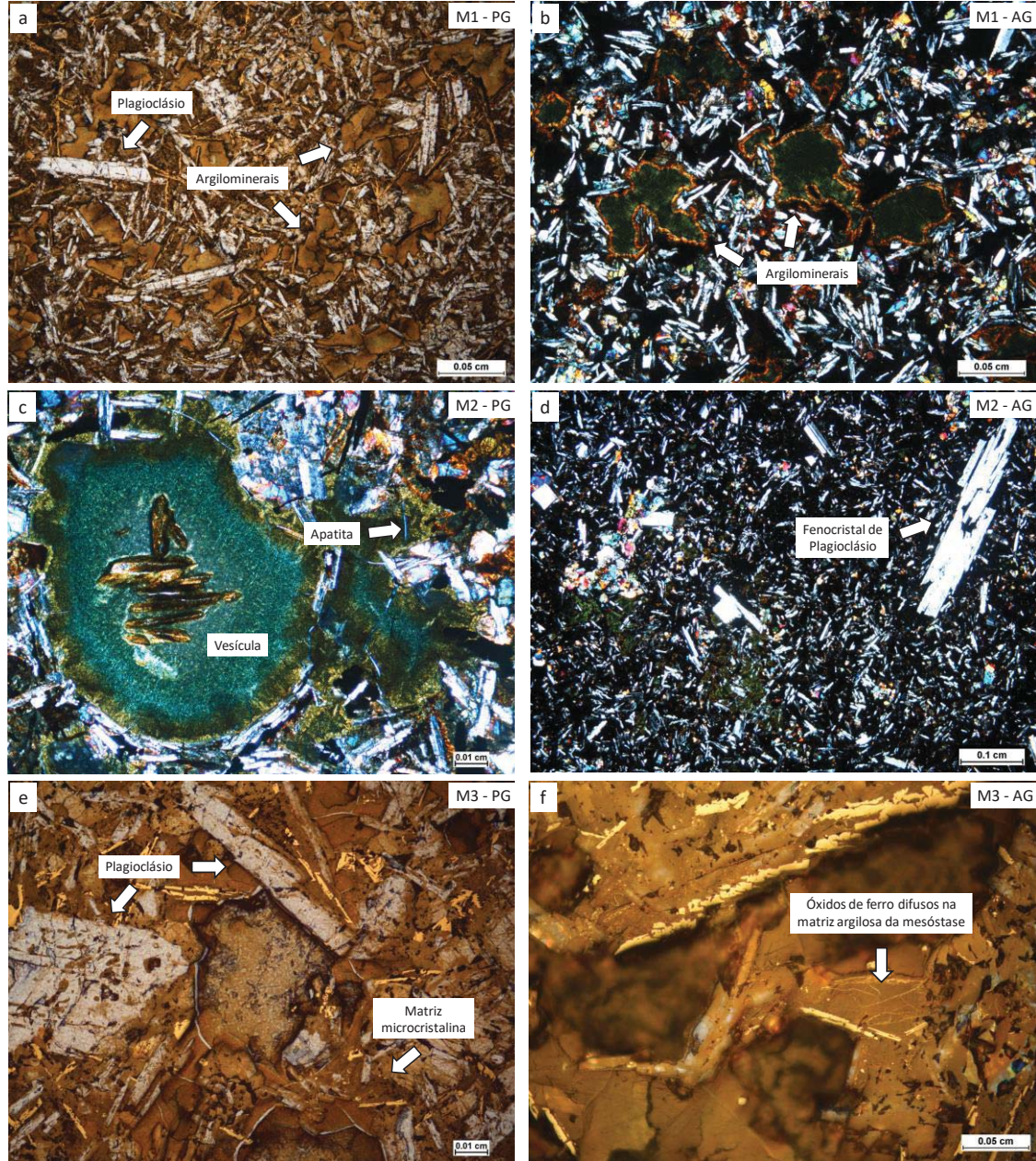
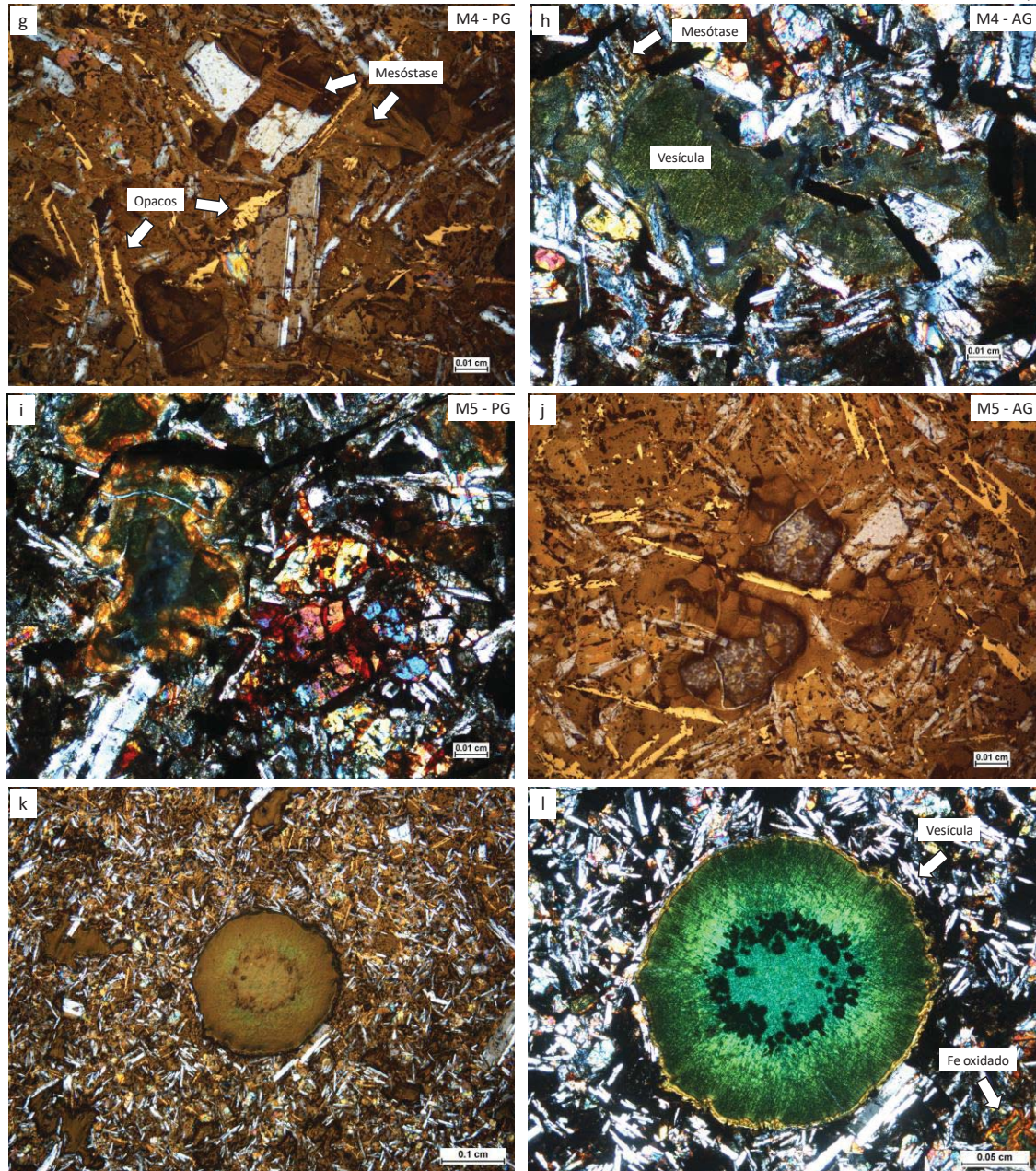


Figura 3 – Imagens de lâminas petrográficas de basalto hidrotermalizado coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos de ametista (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Detalhe de vesícula com diâmetro de 4,5 mm, preenchida com material criptocristalino (k, l). Passo Fundo - 2017

(Conclusão)



3.4.2 Atributos químicos e físicos do basalto hidrotermalizado

O perfil horizontal mostra uma ligeira acidificação da M1 em direção à M5, com os valores de pH diminuindo progressivamente de 9,3 para 8,6 (Tabela 2). Em média, não foram observadas diferenças de pH entre o basalto PG e AG (pH = 9,0). Os resultados de condutividade elétrica do pó de basalto têm uma amplitude de variação entre 85,5 e 256,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com médias muito próximas para o basalto PG e AG (148,0 e 151,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente). Resultados muito próximos entre o basalto PG e AG também foram observados para a densidade da rocha, com valores médios de 2,58 e 2,57 g/cm^3 . A perda ao fogo foi de 2,9% no basalto PG, e de 2,6% no basalto AG (Tabela 2). Em relação à CTC, a fração < 0,3 mm, tem média geral de 12,7 cmol_c/kg . Com a separação granulométrica e obtenção das diferentes subfrações, a CTC da subfração argila (F3) aumenta para 59,8 cmol_c/kg nas amostras PG, e 62,1 cmol_c/kg nas amostras AG. Para todos os atributos avaliados, não foram constatadas diferenças estatísticas comparando-se as médias do basalto PG e AG.

A recuperação da subfração F3 representou em média 13% (PG) e 10% (AG) da fração < 0,3 mm. Para as subfrações F1 e F2, a distribuição do tamanho de partículas foi de aproximadamente 45% para ambas as faixas granulométricas (Figura 4).

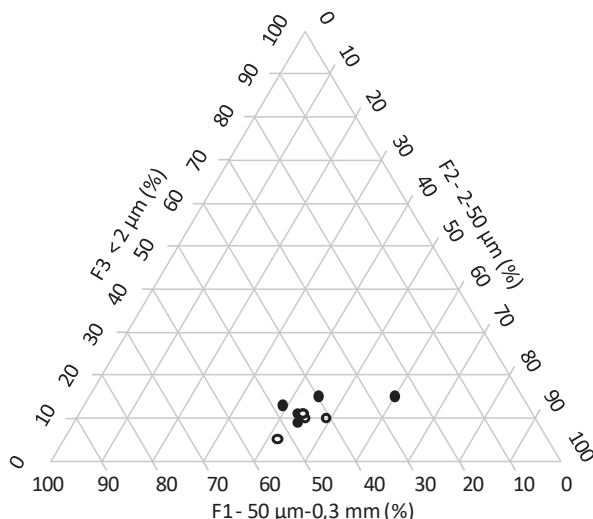
Tabela 2 – Atributos químicos, perda ao fogo e densidade da rocha de amostras de basalto hidrotermalizado, coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017

Local de coleta	PG	AG	PG	AG	PG	AG
	pH		CE ----- $\mu\text{S}/\text{cm}$ -----		LOI ----- % -----	
M1	9,3 \pm 0,0	9,3 \pm 0,1	197,6 \pm 4,5	256,0 \pm 9,5	2,2 \pm 0,0	2,8 \pm 0,1
M2	9,2 \pm 0,1	9,0 \pm 0,0	171,8 \pm 1,0	202,8 \pm 3,9	2,4 \pm 0,1	3,0 \pm 0,3
M3	9,0 \pm 0,1	9,0 \pm 0,0	165,8 \pm 2,1	85,6 \pm 1,0	3,4 \pm 0,0	1,6 \pm 0,0
M4	8,8 \pm 0,0	9,0 \pm 0,0	99,6 \pm 2,1	110,4 \pm 0,7	3,0 \pm 0,0	3,0 \pm 0,2
M5	8,6 \pm 0,0	8,6 \pm 0,1	104,9 \pm 1,7	101,8 \pm 0,5	3,5 \pm 0,2	2,6 \pm 0,2
Média	9,0 \pm 0,3	9,0 \pm 0,3	148,0 \pm 43,4	151,3 \pm 74,3	2,9 \pm 0,6	2,6 \pm 0,6
	DS ----- g/cm -----		CTC ----- cmol_c/kg ----- ----- F3 -----			
M1	2,48 \pm 0,03	2,55 \pm 0,01	11,0	16,4	57,9	69,0
M2	2,66 \pm 0,05	2,63 \pm 0,02	11,6	14,0	65,1	60,1
M3	2,65 \pm 0,06	2,61 \pm 0,00	14,1	8,4	51,8	52,6
M4	2,61 \pm 0,01	2,47 \pm 0,04	10,4	12,5	64,1	67,3
M5	2,50 \pm 0,16	2,59 \pm 0,01	15,7	12,5	60,0	61,7
Média	2,58 \pm 0,09	2,57 \pm 0,06	12,6 \pm 2,3	12,8 \pm 2,9	59,8 \pm 5,4	62,1 \pm 6,5

Nota: CE = condutividade elétrica; LOI = índice de perda ao fogo; DS = densidade da rocha; CTC = capacidade de troca de cátions.

Nota: Valores após \pm correspondem ao desvio padrão da média.

Figura 4 - Diagrama de distribuição do tamanho de partículas de amostras de pó de basalto hidrotermalizado (fração < 0,3 mm), obtidas após moagem de rochas coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos, e em duas posições por mina: próximo ao geodo (círculos preenchidos) e afastado do geodo de ametista (círculos sem preenchimento). Passo Fundo - 2017



3.4.3 Mineralogia do basalto hidrotermalizado

As análises de DRX das amostras em pó orientado aleatoriamente do pó basalto hidrotermalizado (Figura 5), e das subfrações F1: 50 μm - 0,3 mm (Figura 6), e F2: 2-50 μm (Figura 7) mostram uma assembleia mineralógica semelhante. Foram identificados minerais pertencentes ao grupo dos plagioclásios (andesina, anortita e labradorita), piroxênios (augita e pigeonita), olivinas (alteradas para minerais secundários), opacos (magnetita, ilmenita, maghemita e hematita), calcita e cristobalita. A diferença mais expressiva nestas amostras é em relação à proporção de minerais 2:1. A intensidade dos picos correspondentes a esse tipo de mineral diminui nas subfrações F1 e F2, comparado às amostras do pó basalto hidrotermalizado.

Os difratogramas correspondentes às amostras de pó basalto hidrotermalizado referem-se à quantidade total de minerais. Quando realizada a separação granulométrica, a presença de picos correspondentes a minerais do tipo 2:1 nas

subfrações F1 e F2 sugere que uma parte desses argilominerais fica oclusa nas partículas/agregados maiores ou nas vesículas. Na subfração F3 ($< 2 \mu\text{m}$), as análises de DRX feitas nas amostras em pó orientado aleatoriamente mostram a presença de argilominerais 2:1 pertencentes ao grupo das esmectitas ($d = 1,5 \text{ nm}$) e das micas ($d = 1,0 \text{ nm}$) (Figura 8).

Figura 5 – Padrões de DRX em pó orientado aleatoriamente em amostras de pó de basalto hidrotermalizado (fração < 0,3 mm), obtidas após moagem de rochas coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017

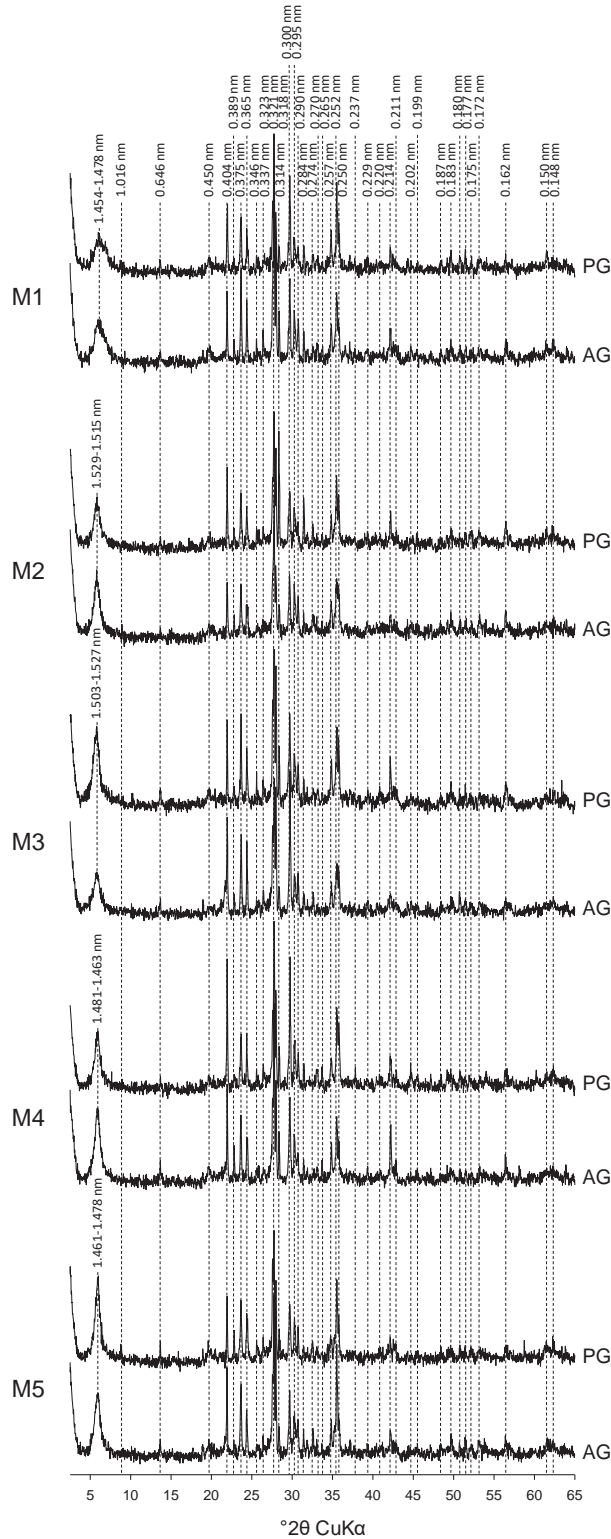


Figura 6 – Padrões de DRX em pó orientado aleatoriamente, em amostras da subfração 50 μm - 0,3 mm, obtida após separação granulométrica do pó de basalto hidrotermalizado (< 0,3 mm). Amostras coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017

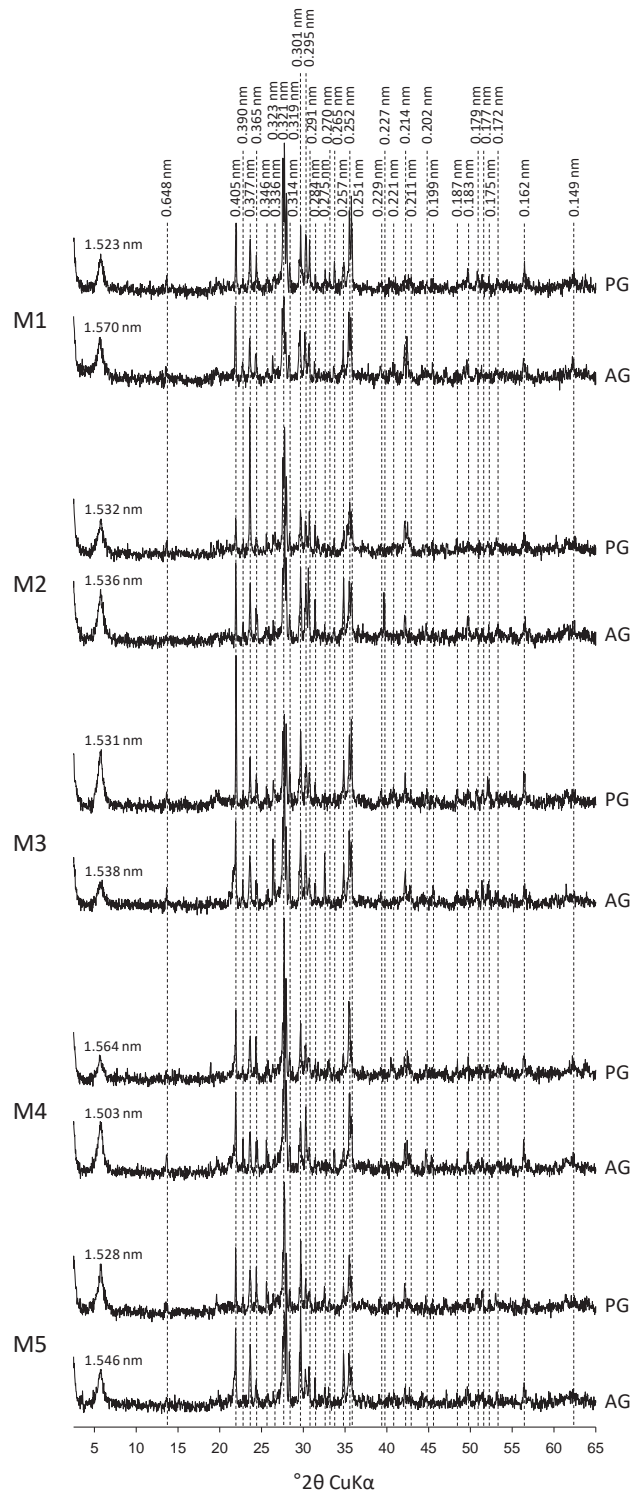


Figura 7 – Padrões de DRX em pó orientado aleatoriamente, em amostras da subfração 2-50 μm , obtida após separação granulométrica do pó de basalto hidrotermalizado ($< 0,3 \text{ mm}$). Amostras coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017

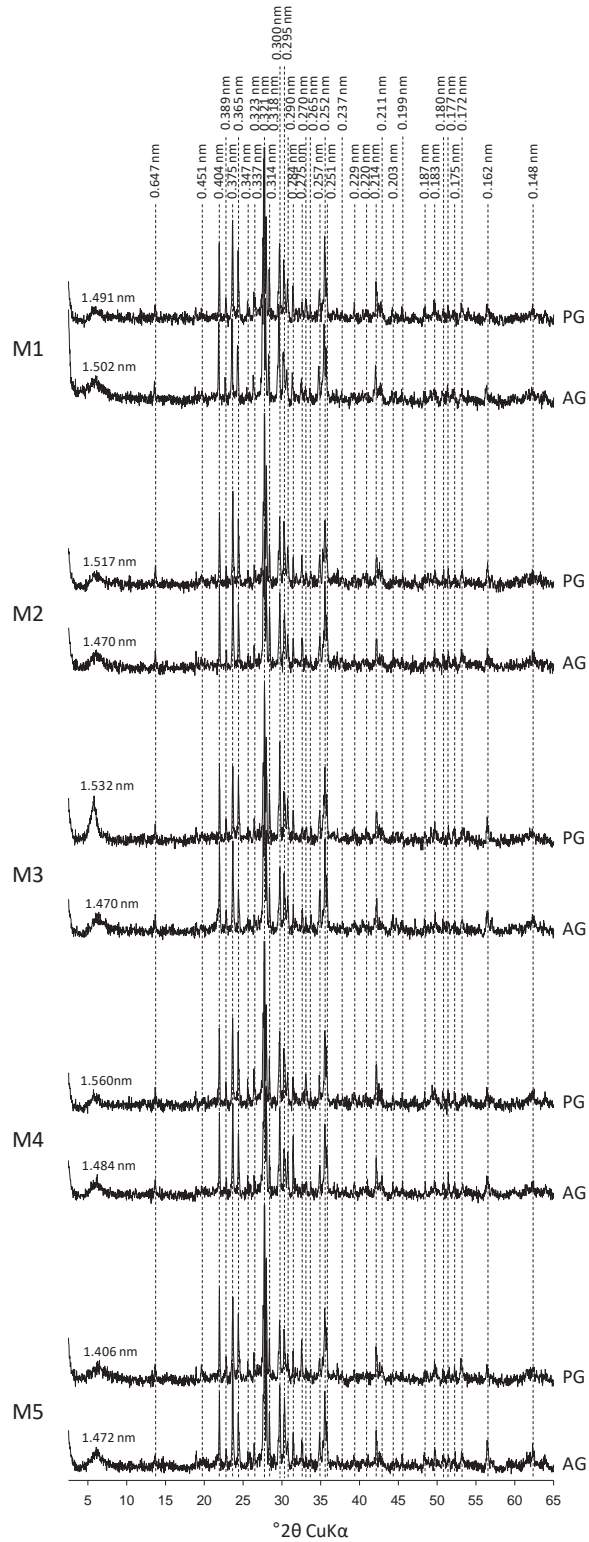
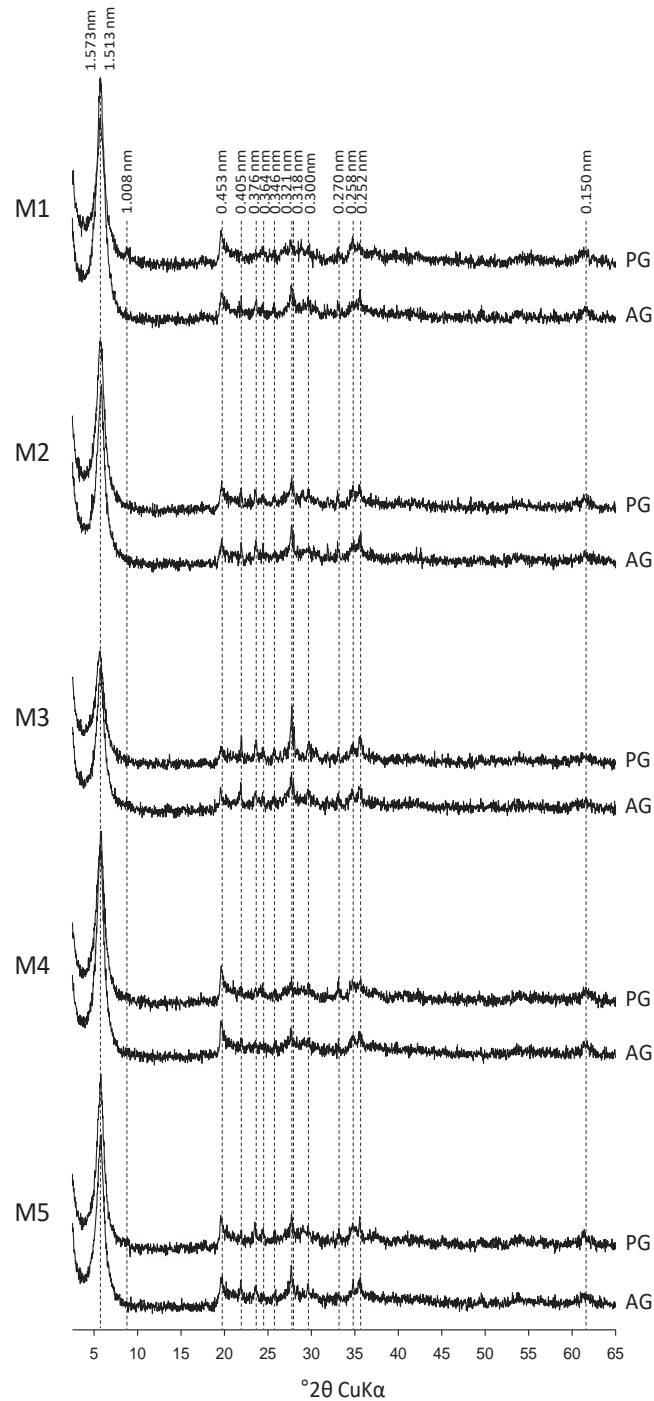
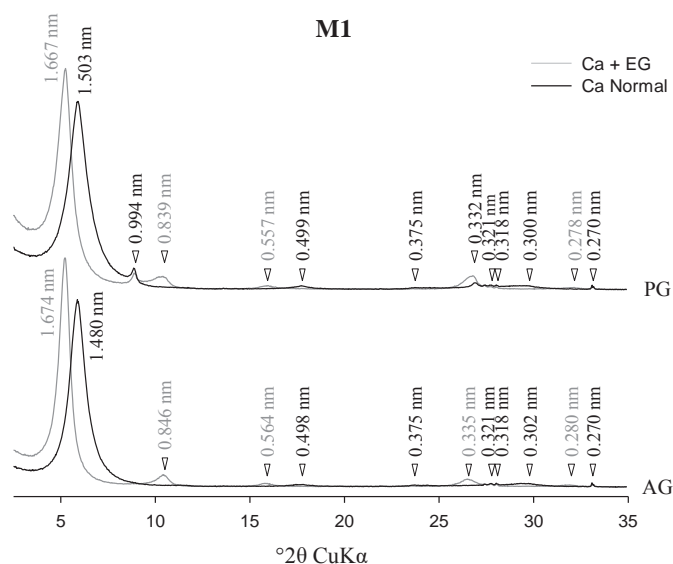


Figura 8 – Padrões de DRX em pó orientado aleatoriamente, em amostras da subfração < 2 μm, obtida após separação granulométrica do pó de basalto hidrotermalizado (< 0,3 mm). Amostras coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017



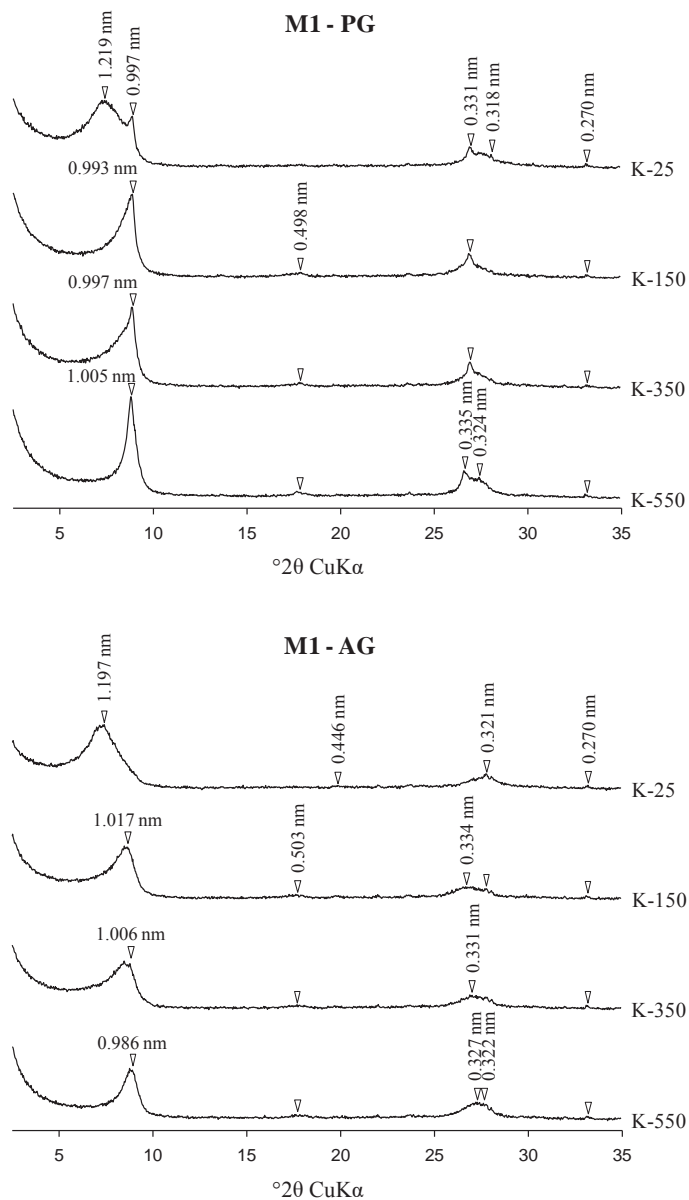
Nas amostras da subfração F3 preparadas em depósito orientado, os padrões de DRX das amostras saturadas com Ca na condição seca ao ar (Ca Normal) mostram um pico destacado entre 1,480-1,523 nm, que se expande para 1,667-1,695 nm após solvatação com etilenoglicol (EG). A Figura 9 é mostrada representativamente para todas as amostras que se encontram no Apêndice I. Em média, a expansão após o tratamento com EG é de $0,182 \pm 0,014$ nm para as amostras de basalto PG, e de $0,167 \pm 0,018$ nm para as amostras de basalto AG.

Figura 9 – Padrões de DRX da subfração F3 (< 2 μ m) saturada com Ca, em amostras secas à temperatura ambiente (Ca Normal), e após solvatação com etilenoglicol (Ca + EG). Amostras correspondentes à mina 1 (M1), nas posições próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017



Nas amostras de argila saturadas com K (Apêndice II), os picos em 1,197-1,252 nm colapsam em $\sim 1,000$ nm após aquecimento a 150 °C, 350 °C e 550 °C, confirmando a presença de esmectita e ausência de minerais do tipo clorita e vermiculita. Os picos com reflexão 001 a 0,997-1,003 nm em K-25, correspondentes a celadonita, foram observados em todas as amostras do basalto PG e em apenas duas amostras do basalto AG (M3 e M4). A Figura 10 é representativa das amostras saturadas com K, referente às diferentes minas e diferentes posições dentro de cada mina.

Figura 10 – Padrões de difração de raios-X da subfração F3 (< 2 μm) saturada com K, em amostras secas à temperatura ambiente (K-25), e após aquecimento a 150 $^{\circ}\text{C}$ (K-150), 350 $^{\circ}\text{C}$ (K-350) e 550 $^{\circ}\text{C}$ (K-550). Amostras correspondentes à mina 1 (M1), nas posições próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017



O comportamento mineralógico observado nas amostras saturadas com Ca após a decomposição matemática dos difratogramas de raios-X usando o programa DECOMPXR[®] indica a presença de duas fases minerais na subfração argila (Apêndice III). As amostras saturadas com Ca na condição seca ao ar (Ca Normal) mostram picos a

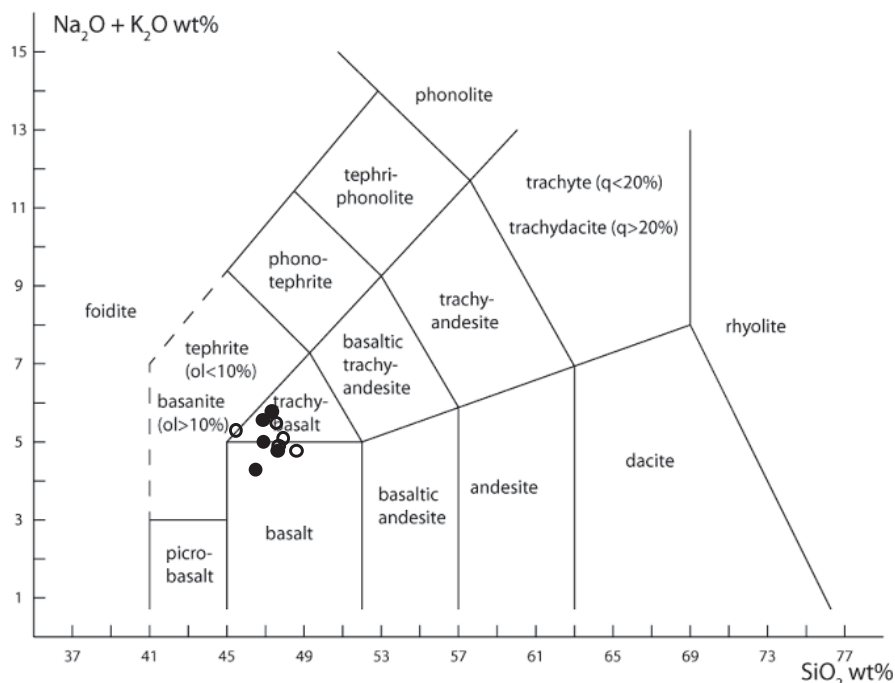
1,51 e 1,49 nm. A porcentagem média da área ocupada pelo pico a 1,51 nm é de 52%, enquanto a 1,49 nm é de 48%. Após solvatação das amostras com EG, os picos a 1,51 nm e a 1,49 nm se deslocam para 1,68 nm e 1,76 nm, ocupando áreas de aproximadamente 60 e 40%, respectivamente. Esses resultados indicam a presença de pelo menos duas espécies de esmectita com diferentes graus de cristalinidade e capacidades de expansão.

3.4.4 Geoquímica do basalto hidrotermalizado

As análises de FRX mostram que os teores de óxidos variam pouco entre as minas e em relação a proximidade ou afastamento do geodo. O principal óxido na composição da rocha é o SiO₂, com média de 47,0 e 47,4% para o basalto coletado nas posições PG e AG, respectivamente (Apêndice IV). Como média geral, a sequência de óxidos em maior concentração no basalto hidrotermalizado é Al₂O₃ (15,6%), Fe₂O₃ (14,1%), CaO (8,0%), MgO (5,5%), Na₂O (3,5%), TiO₂ (3,4%), K₂O (1,6%), P₂O₅ (0,86%) e MnO (0,20%). Comparando-se os teores dos óxidos no basalto PG e AG, existe uma variação na ordem de ~ 0,5% para os elementos estruturantes da rocha, com menores teores de SiO₂, Al₂O₃, CaO e Na₂O e maiores teores de Fe₂O₃ e K₂O no basalto próximo ao geodo de ametista. Outros elementos correspondem a menos de 0,08% da composição total da rocha.

De acordo com o diagrama Total-Alcali vs. Sílica (TAS), baseado na comparação dos teores de Na₂O + K₂O vs. SiO₂ (LE BAS et al., 1986), as rochas do fluxo Veia Alta possuem uma composição química semelhante e estão em uma zona de transição entre o basalto e o traquibasalto (Figura 11).

Figura 11 – Diagrama Total-Alcali vs. Sílica (TAS) de amostras de basalto hidrotermalizado coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos no fluxo Veia Alta, e em duas posições por mina: próximo ao geodo (círculos preenchidos) e afastado do geodo de ametista (círculos sem preenchimento). Passo Fundo – 2017



Fonte: Le Bas et al. (1986).

Após a obtenção das subfrações F1, F2 e F3 a partir do pó de basalto < 0,3 mm, as subfrações mais grosseiras (F1 e F2) mostram uma composição química muito semelhante ao pó de basalto (Apêndices V e VI), com diferenças máximas de 1,5% (Apêndice VIII). A subfração F3 (< 2 μm), tem maior amplitude de variação na porcentagem de elementos químicos (Apêndice VII), com um enriquecimento em SiO_2 (+4,5%), Fe_2O_3 (+3,5%), MgO (+1,2%), K_2O (+1,1%) e P_2O_5 (+0,4%), isso em relação ao pó de basalto. Paralelamente, ocorre uma diminuição nos teores de Al_2O_3 (-3,5%), CaO (-3,1%), TiO_2 (-2,6%) e Na_2O (-0,8%) (Apêndice VIII). Na subfração F3 também se concentra uma maior diversidade de elementos químicos comparativamente às subfrações F1 e F2, ocorrendo com maior frequência e em maiores concentrações SO_3 , Cl^- , ZrO_2 , CuO , Nd_2O_3 e CoO . Em compensação, V_2O_5 , SrO e CeO_2 não foram identificados em F3, enquanto aparecem no pó de basalto e em F1 e F2. Elementos

como Pr_6O_{11} e BaO foram identificados em algumas amostras do pó de basalto e das subfrações F1, F2 e F3.

3.5 Discussão

3.5.1 Variabilidade mineralógica do basalto hidrotermalizado no fluxo Veia Alta

O basalto hidrotermalizado do fluxo Veia Alta em Ametista do Sul tem horizontalmente a mesma descrição quanto à estrutura, textura e mineralogia. Classifica-se como rocha máfica, e é composta por plagioclásios, clinopiroxênios, olivina, opacos, apatita como mineral acessório, e uma grande quantidade de minerais de formação epigenética, especialmente argilominerais. Em relação à porcentagem em massa desses minerais no fluxo Veia Alta, Baggio et al. (2015), encontraram variações entre 36 a 40% de plagioclásios, 18 a 24% de clinopirôxênios, 8 a 13% de minerais opacos, 2 a 7% de matriz microcristalina, 20 a 30% de argilominerais e apatita como mineral traço. Apesar da variação na porcentagem desses minerais, a mineralogia e a geoquímica são semelhantes dentro intervalo de 4,7 km na zona de exploração de geodos, sendo as principais diferenças observadas nesse estudo relacionadas à proximidade ou afastamento dos geodos de ametista. Segundo Hartmann et al. (2015), o grau de alteração do basalto hidrotermalizado depende do tamanho dos geodos: geodos maiores ocorrem em rochas mais intensamente alteradas ($> 5 \text{ wt}\% \text{ LOI}$), resultando em um metabasalto mais rico em esmectitas e zeólitas, enquanto os geodos menores ocorrem em porções menos alteradas.

Comparando-se o basalto coletado próximo do geodo de ametista com o basalto afastado do geodo, o primeiro mostra em média maior perda ao fogo e, em geral, grau de dissolução um pouco mais intenso nas bordas dos plagioclásios e piroxênios. Maiores perdas ao fogo indicam maior conteúdo de minerais hidratados (argilominerais) (HARTMANN; BAGGIO, 2014). Os indícios de maior grau de alteração para argilominerais no basalto localizado próximo aos geodos de ametista são reforçados pela maior recuperação da subfração argila no basalto PG (13%) em relação ao basalto AG (10%). A recuperação da subfração argila ocorre em função dos argilominerais se

desprendem da matriz da rocha mais facilmente porque a solidificação dessa fase ocorre após a formação dos minerais primários. No entanto, a obtenção da subfração argila também depende do grau de moagem em que a rocha é submetida. Frações mais grosseiras e vesículas podem ocultar uma parte dos argilominerais dentro das partículas, como observado nas subfrações F1 (Figura 4) e F2 (Figura 5).

Os argilominerais são os principais produtos da alteração hidrotermal no basalto, e podem ser encontrados cristalizados em três sítios: i) na mesóstase; ii) como fase de substituição de fases primárias, tais como olivinas e; iii) preenchendo as vesículas (SCOPEL, 1997). Saponita, interestratificado clorita/saponita e celadonita são argilominerais de ocorrência comum na maioria das lavas de basalto hidrotermalizado (DUDOIGNON et al., 1989; MEUNIER et al., 1988; PROUST; FONTAINE, 2007a). As porcentagens de camadas de clorita dentro dos interestratificados podem ser relacionadas à cinética de cristalização, ou seja, ao tempo durante o qual o intervalo de temperatura pode ser mantido (MEUNIER; INQUE; BEAUFORT, 1991; PATRIER et al., 1996). No presente estudo foram identificados argilominerais pertencentes ao grupo das esmectitas e celadonita. No entanto, não foi verificada a presença de clorita ou de argilominerais interestratificados contendo essa fase. Para tal averiguação, são necessários estudos complementares.

Quanto à ocorrência e formação dos demais minerais identificados no basalto hidrotermalizado, em resumo: a alteração foi um processo intenso que ocorreu ao longo de todos os componentes da rocha, especialmente em cristais de grão fino, como a matriz, e em pequenos cristais de clinopiroxênio; as olivinas estão completamente substituídas por argilominerais; maghemita e hematita são formados a partir da oxidação do Fe a baixa temperatura, a partir da magnetita ou magnetita titânica; a calcita (CaCO_3) é resultado da precipitação do Ca e do gás carbônico (CO_2) contido nas vesículas e; apatita aparece como um mineral traço cristalizado na mesóstase.

3.5.2 Variabilidade geoquímica do basalto hidrotermalizado no fluxo Veia Alta

Em relação à geoquímica do basalto hidrotermalizado, as diferenças médias são na ordem de aproximadamente 0,5 %, com menores teores de SiO₂, Al₂O₃, CaO e Na₂O e maiores teores de Fe₂O₃ e K₂O no basalto próximo ao geodo de ametista, isso comparado ao basalto afastado dos geodos. Segundo Rosenstengel e Hartmann (2012), elementos como Ca, Na e K são móveis e podem ser esgotados ou enriquecidos pela alteração hidrotermal. Estudos preliminares realizados por Florisbal, Gomes e Mexias (2005), em basaltos alterados em torno de um geodo de ametista no distrito mineiro de Ametista Sul sugerem aumento de potássio em direção ao geodo, e uma ligação entre geodo e a formação de celadonita. No entanto, Proust e Fontaine (2007a), estudando amostras do mesmo distrito de mineração, verificaram que SiO₂ foi o único elemento móvel no contato com o geodo, e que exceto para SiO₂ e H₂O, os elementos maiores são todos pouco móveis. As variações geoquímicas observadas neste e nos demais estudos, como sugerido por Hartmann et al. (2015), tem relação com a LOI, onde vários elementos podem ser dissolvidos e redistribuídos pela solução hidrotermal. Nossos resultados mostram baixa variação geoquímica entre o basalto coletado nas diferentes minas e mesmo nas posições próximo ou afastado do geodo.

Quando realizada a separação granulométrica do material mineral em pó, esperava-se uma seleção preferencial de minerais e conseqüentemente diferenças na composição química total entre as diferentes faixas granulométricas. Em função da textura do basalto hidrotermalizado, mesmo após a separação granulométrica do pó de basalto < 0,3 mm, as subfrações de 50 µm - 0,3 mm e de 2-50 µm preservam características mineralógicas e geoquímicas muito próximas ao pó de basalto.

A argila extraída do pó de basalto é a subfração que concentra as maiores variações nos teores de elementos, bem como a maior variedade de elementos químicos. Essa subfração tem maiores teores de SiO₂, Fe₂O₃, MgO, K₂O, que se combinaram para formar esmectitas, celadonita e argilominerais interestratificados (MEUNIER et al., 1988), e P₂O₅, cristalizado na forma de agulhas de apatita na mesóstase. A argila concentra ainda elementos incompatíveis, tais como SO₃, Cl⁻, ZrO₂, CuO, Nd₂O₃ e CoO,

que normalmente não ocorrem em minerais primários, mas que fazem parte dos minerais tardio-magmáticos cristalizado na mesóstase.

3.5.3 Potencial de uso do basalto hidrotermalizado como remineralizador de solos

Apesar das diferenças constatadas neste estudo, que são importantes para inferências geológicas sobre a formação dos minerais no basalto hidrotermalizado, o conceito de uso para fins agrícolas permite classificar esse material como homogêneo. Nessa ótica, a amplitude de variação observada dentro do perfil horizontal não resulta em heterogeneidade nas características geoquímicas e mineralógicas a partir do material coletado nas diferentes minas e nas diferentes posições dentro de cada mina. Isso é um fator positivo do ponto de vista de uso agrícola para remineralização de solos. Portanto, a coleta de resíduos e a mistura de materiais, independente do ponto de coleta nessa zona de exploração de geodos, fornecerá um material uniforme, o que é desejável para o uso na agricultura.

Tanto o pó de basalto quanto as subfrações 50 μm - 0,3 mm e 2-50 μm e < 2 μm , atendem as normas para remineralizadores de solos agrícolas impostas pela IN MAPA 05/2016, que, entre outras exigências, devem ter soma de bases $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$, igual ou superior a 9%, e teor de K_2O igual ou superior a 1%. A separação do pó de basalto em subfrações indica apenas que uma parte dos argilominerais pode ficar oclusa dentro das partículas de maior tamanho, o que impede que esses minerais fiquem com as superfícies expostas e reajam com o meio. Dessa forma, é coerente que a diminuição do tamanho de partículas por meio de processos de cominuição, aumentará a reatividade e a eficiência do pó de basalto hidrotermalizado quando aplicado no solo.

O uso de basalto hidrotermalizado como remineralizador de solos pode ser indicado em função dos teores de macronutrientes atenderem a instrução normativa brasileira que regulamenta o uso desse tipo de produto na agricultura, mas também é conveniente levar em consideração a natureza multielementar desse tipo de material, que pode fornecer uma ampla gama de elementos essenciais e benéficos às espécies vegetais. Vale destacar que por ser um produto que sofreu intensa alteração hidrotermal

em todos os componentes da rocha, o que diminui a estabilidade dos minerais, a solubilização de íons é facilitada.

Além do fornecimento de nutrientes de plantas, o uso de basalto hidrotermalizado como remineralizador de solos tem sua importância alicerçada na mineralogia, visto que fornece uma quantidade apreciável de argilominerais que podem promover melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas de solos agrícolas. Argilominerais do tipo 2:1, como os encontrados no basalto hidrotermalizado, possuem cargas permanentes em sua estrutura e podem incrementar a CTC do solo, em especial em solos tropicais, pobres em argilas e matéria orgânica, como os encontrados em grande parte do território brasileiro. Dessa forma, o aumento da CTC em função da adição desse tipo de argilomineral pode melhorar os índices de fertilidade dos solos agrícolas, bem como diminuir perdas de nutrientes por lixiviação.

3.6 Conclusões

A caracterização química e mineralógica do basalto hidrotermalizado realizada a partir de amostras coletas ao longo do fluxo Veia Alta, principal horizonte produtor de geodos de ametista na região de Ametista do Sul, mostra homogeneidade do material e uma composição compatível para uso na agricultura.

Parte das propriedades químicas do pó de basalto está relacionada à sua alteração hidrotermal e à presença de argilominerais, especialmente do tipo esmectita e celadonita. A presença destes argilominerais pode igualmente melhorar as propriedades físicas ou físico-químicas de solos agrícolas.

A separação do pó de basalto em subfrações permite que as partículas mais grosseiras preservem as características químicas e mineralógicas semelhantes às do pó de basalto, enquanto a fração argila é levemente mais enriquecida em silício, ferro, magnésio, fósforo e potássio, apresentando alta reatividade química.

Por fim, o basalto hidrotermalizado apresenta potencialidades para uso como remineralizador de solos agrícolas, independente do ponto de coleta na zona de exploração de geodos do fluxo Veia Alta, ou da mistura de materiais provenientes desse derrame.

4 CAPÍTULO II

Solubilidade de elementos nutrientes de plantas pelo pó de basalto hidrotermalizado usando diferentes métodos de extração

4.1 Resumo

Os remineralizadores de solo são assim classificados por alterarem os índices de fertilidade do solo pela adição de macro e micronutrientes para as plantas, e por promover a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica. Análises que estimem a capacidade de liberação de elementos de interesse agrícola a partir dos remineralizadores são importantes para avaliar o potencial de fornecimento de nutrientes às plantas. O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de solubilização de cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio pelo pó de basalto hidrotermalizado usando diferentes métodos de extração. Para isso, amostras de basalto hidrotermalizado foram coletadas em uma zona de exploração de geodos de ametista, em Ametista do Sul, no Rio Grande do Sul, em cinco diferentes minas, e em duas posições por mina: i) basalto localizado próximo aos geodos de ametista, retirado na camada dos 15 cm que circundam os geodos e; ii) basalto localizado afastado dos geodos de ametista, na massa que compõe o derrame basáltico. As amostras foram moídas até a obtenção de partículas < 0,3 mm usando almofariz e pistilo. A composição química do pó de basalto hidrotermalizado foi determinada por análise de fluorescência de raios-X, e a capacidade de solubilização de íons, pelos seguintes extratores e métodos: K solúvel em água; resinas de troca de cátions e ânions (RTCA); solução de KCl 1M; método Mehlich-1; ácido cítrico 2%; Ca e Mg solúvel em HCl 37%. Os métodos que usam mecanismos de troca iônica ou solubilização em água extraíram baixas porcentagens de cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio do pó de basalto hidrotermalizado em relação aos teores totais. O uso dos extratores ácido cítrico 2%, Mehlich-1 e HCl, aumentou a solubilização de cálcio, magnésio e fósforo, no entanto, os teores de potássio e sódio em solução não ultrapassaram 3% dos teores totais, independente do método utilizado. Fósforo foi o elemento mais solubilizado, com liberação de até 60% dos teores totais. Entre os extratores testados, o ácido cítrico 2% foi o mais eficiente para a solubilização de íons. Em média, as quantidades de nutrientes extraídos são 3% maiores nas amostras de basalto coletadas perto de geodos em comparação com as amostras a uma maior distância.

Palavras-chave: 1. Metabasalto. 2. Remineralizador. 3. Dissolução. 4. Solubilização

4.2 Introdução

O basalto hidrotermalizado acumulado ao lado das minas de exploração de geodos em Ametista do Sul – RS, possui potencial de uso na agricultura como

remineralizador de solos, por atender as exigências previstas na Instrução Normativa IN 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) do Brasil. Normalmente, a indicação de uso dos remineralizadores é feita quando são atendidos, entre outros critérios, soma de bases ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$) igual ou superior a 9%, e teor de K_2O igual ou superior a 1%. No entanto, qualquer material aplicado em solos agrícolas com o objetivo de melhorar a fertilidade deve ser avaliado quanto a sua capacidade de liberação de nutrientes. Isso porque o potencial de liberação de nutrientes depende da composição química e mineralógica do pó de rocha.

Nesse sentido, o fator crítico para o fornecimento de nutrientes às plantas a partir dos remineralizadores de solo é a taxa de dissolução do mineral. Quando aplicados ao solo, vários fatores podem influenciar a liberação de íons a partir dos minerais contidos nos remineralizadores, dentre eles: a granulometria do pó de rocha, pH da solução do solo, temperatura, potencial redox, mecanismos de solubilização na rizosfera, complexação com compostos orgânicos, degradação mineral a partir de microrganismos e micorrizas, etc. (HARLEY; GILKES, 2000). Considerando esse conjunto de interações, a realização de análises em laboratório que estimem o potencial de liberação de nutrientes a partir dos remineralizadores fornece informações importantes sobre as quantidades de nutrientes que podem estar disponíveis às plantas.

Apesar da complexidade envolvendo a liberação de nutrientes a partir dos pós de rocha, alguns estudos tem buscado quantificar as taxas de liberação usando diferentes métodos, tais como: resinas de troca de cátions e ânions, soluções salinas diluídas, e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como ácido cítrico ou oxálico (FRANÇA; SILVA; RONCONI; 2013; LEITE et al., 2014; RAMOS et al., 2013; RESENDE et al., 2006; SILVA et al., 2013; SONG; HUANG, 1988). O uso de resinas de troca de íons e de soluções salinas, normalmente, está associado aos teores de íons retidos nos complexos de troca das partículas, indicando os íons prontamente disponíveis às plantas e organismos (DATA; SHINGHAL; MANDAL, 2012; RAIJ et al., 1987). Ácidos orgânicos, como o ácido cítrico e oxálico, são naturalmente produzidos pelas plantas na rizosfera e abundantes nessa região do solo (JONES, 1998; LI; SHINANO; TADANO, 1997), e, portanto, podem ser usados como extratores para estimar os teores de íons

disponíveis às plantas. Esses ácidos podem também ser produzidos por fungos, influenciando diretamente a dissolução de minerais (LIAN et al., 2008; LOPES–ASSAD et al., 2006). Ainda, extratores ácidos como o utilizado no método Mehlich-1, são amplamente usados para avaliação de cátions e ânions disponíveis em solos, tendo como princípio a solubilização pelo efeito do pH. Comumente, os remineralizadores são avaliados quanto a sua capacidade de liberação de nutrientes usando métodos indicados para fertilizantes minerais solúveis e corretivos de acidez do solo (BRASIL, 2014).

As metodologias para avaliação da capacidade de solubilização de nutrientes a partir de remineralizadores requerem conhecimentos tanto da composição química quanto da composição mineralógica das rochas, pois estas são muito variáveis. Deve-se levar em consideração que os minerais que se dissolvem primeiro apresentam uma liberação maior de íons em menor tempo, enquanto os minerais mais recalcitrantes liberam menor quantidade de íons em maior tempo. Por isso é importante avaliar diferentes técnicas de extração de íons para inferir sobre a dinâmica de solubilização de nutrientes como um todo por parte dos remineralizadores, isso em condições variáveis de solo. Ainda, premissas como o equilíbrio com as condições do entorno e a sequência de Goldish (GOLDISH, 1938), podem ajudar nas interpretações sobre o intemperismo dos diferentes minerais contidos nos pós de rocha, bem como sobre a solubilização de elementos químicos.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi determinar a capacidade de liberação de elementos químicos de interesse agrícola pelo pó de basalto hidrotermalizado, utilizando diferentes métodos de solubilização de íons.

4.3 Material e Métodos

4.3.1 Amostragem e caracterização do basalto hidrotermalizado

Amostras de basalto hidrotermalizado foram coletadas em cinco minas ativas de extração de geodos no município de Ametista do Sul – RS, nas posições próximo (PG) e afastado dos geodos (AG) (idem Estudo I). Como detalhado no Estudo I, apesar da

homogeneidade em relação à composição química e mineralógica dentro da perspectiva de uso agrícola, o basalto PG é ligeiramente mais alterado para argilominerais. Dessa forma, supõe-se que tal condição possa influenciar na solubilização de íons.

Inicialmente as amostras de basalto foram submetidas à moagem até a obtenção de partículas < 0,3 mm, usando almofariz de porcelana e pistilo. Em seguida, foram caracterizadas quanto à sua composição química por meio de análises de fluorescência de raios-X (FRX), utilizando um espectrômetro de fluorescência de raio-X de energia dispersiva Bruker Ranger S2. Para isso, amostras em triplicata do pó de basalto (fração < 0,3 mm) foram secas a 105 °C e preparadas pelo método do pó compactado (prensagem da amostra a 25 t/cm², com ácido bórico na base para a formação de pastilhas). As medições foram realizadas a 50kV e 100 µA em um tempo de 300 s por medição. Os resultados foram expressos na forma de óxidos. As concentrações dos elementos cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e sódio (Na) no pó de basalto hidrotermalizado são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Concentração média de cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e sódio (Na) em amostras de pó de basalto hidrotermalizado coletadas em 5 diferentes minas de extração de geodos de ametista, e em duas posições por mina: próximo aos geodos (PG) e afastado dos geodos de ametista (AG). Passo Fundo - 2017

Posição	Ca	Mg	P	K	Na
	----- % -----				
PG	7,80 ± 0,57	5,46 ± 0,54	0,85 ± 0,10	1,79 ± 0,32	3,30 ± 0,33
AG	8,27 ± 0,28	5,55 ± 0,36	0,87 ± 0,02	1,47 ± 0,18	3,67 ± 0,18

Nota: Médias seguidas de desvio padrão.

Quanto aos minerais presentes no basalto hidrotermalizado, identificados por meio de análises petrográficas e de difração de raios-X (DRX) (Estudo I), a Tabela 2 mostra os que contêm Ca, Mg, P, K, e Na em sua estrutura.

Tabela 2 – Minerais presentes no basalto hidrotermalizado que contêm cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e sódio (Na) em sua estrutura. Passo Fundo - 2017

Mineral	Fórmula química	Elemento
Plagioclásios	(Na,Ca)Al(Si,Al)Si ₂ O ₈	Na, Ca
Augita	(Ca, Mg, Al) ₂ (Si,Al) ₂ O ₆	Ca, Mg
Pigeonita	(Mg, Fe, Ca)(Mg,Fe)Si ₂ O ₆	Mg, Ca
Calcita	CaCO ₃	Ca
Apatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH,Cl)	Ca, P
Olivina	Mg ₂ SiO ₄	Mg
Feldspatos-K	KAlSiO ₃	K
Celadonita	KMgFe ³⁺ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	K, Mg
Saponita	Ca _{0,25} (Mg,Fe) ₃ ((Si,Al) ₄ O ₁₀)(OH) ₂ .4H ₂ O	Ca, Mg

4.3.2 Métodos de extração de nutrientes

Foram selecionados diferentes métodos de extração de nutrientes, com o objetivo de avaliar a capacidade de solubilização de íons sob diferentes condições de meio (solubilidade em água, trocas iônicas e acidificação do meio). Ca, Mg, P, K e Na foram extraídos usando os seguintes extratores e métodos:

Ácido cítrico 2%: amostras de 1,0 g de pó de basalto hidrotermalizado foram colocadas em garrafas com tampa junto com 100 mL de solução de ácido cítrico 2%, e agitadas em agitador do tipo Wagner, durante 30 minutos a 30-40 rpm. Em seguida, o extrato foi filtrado em papel de filtro de porosidade média, separando-se duas alíquotas de 20 mL e 50 mL, para determinação dos teores de P, e de K, Na, Ca e Mg, respectivamente. Os teores de P foram determinados pelo método gravimétrico do quimiciac (BRASIL, 2014, p. 38-39), enquanto os teores de K e Na (BRASIL, 2014, p. 50-51) foram determinados em fotômetro de chama. Ca e Mg, foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) em chama de ar-acetileno, a partir de alíquotas de 1 mL e adição de 10 mL de cloreto de estrôncio 0,3% em HCl 0,2 M.

Mehlich-1: amostras de 1,0 g de pó de basalto foram colocadas em contato com 30 mL da solução duplo ácido HCl 0,05 mol/L + H₂SO₄ 0,0125 mol/L, agitadas por 5 minutos, e deixadas em repouso durante 16 horas. A determinação dos teores de P foi

realizada em espectrofotômetro UV-Vis, na absorvância de 660 nm, enquanto K e Na foram determinados em fotômetro de chama, segundo Tedesco et al. (1995, p. 20-24). Para os teores de Ca e Mg, foi retirada uma alíquota de 1 mL do sobrenadante, adicionados 10 mL de cloreto de estrôncio 0,3% em HCl 0,2 M, e determinada a absorvância em EAA.

Resinas de troca de cátions e ânions (RTCA): para essa análise, as resinas foram pré-tratadas com HCl 0,5 M, lavadas com H₂O destilada e depois saturadas com NaHCO₃ 0,5 M (cada etapa foi repetida três vezes). Amostras de pó de basalto hidrotermalizado (0,5 g) foram colocadas em tubos de 50 mL, junto com 15 mL de água ultrapura (Millipore Milli-Q 18,2 MΩ cm) e duas RTCA (uma resina de troca de cátions e outra de troca de ânions). As amostras foram agitadas em agitador rotacional por 16 horas a 42 rpm. Após, as resinas foram lavadas com água ultrapura para remover o excesso de pó de basalto, e colocadas em contato com 15 mL de solução HCl 0,5 M para extração de íons. Os teores de P foram determinados em espectrofotômetro UV-Vis, na absorvância de 880 nm, conforme metodologia descrita por Murphy e Riley (1962). Os teores de Ca e Mg foram determinados em EAA, e os teores de K em fotômetro de chama. Nessa análise não foi possível determinar os teores de Na devido ao uso de NaHCO₃ para saturação das RTCA.

KCl 1 M: em frascos do tipo snap cap, foram colocadas amostras de 1,0 g de pó de basalto hidrotermalizado, e adicionados 50 mL de solução KCl 1 M. As amostras foram agitadas por 30 minutos, e permaneceram em repouso por 16 horas. Para determinação dos teores de Ca e Mg, foram retiradas alíquotas do sobrenadante, e as leituras realizadas em EAA, conforme Tedesco et al. (1995, p. 30-34). Os teores de Na foram determinados em fotômetro de chama.

K solúvel em H₂O: amostras de 1,0 g de pó de basalto hidrotermalizado foram colocadas em contato com 50 mL de água destilada, e fervidas por 10 minutos em chapa aquecedora (BRASIL, 2014, p. 47-49). Em seguida, as amostras foram deixadas esfriar, filtradas em papel filtro de porosidade média, retirando-se uma alíquota de 20 mL para

balão de 250 mL. O volume foi completado com água destilada, e os teores de K foram determinados em fotômetro de chama.

Ca e Mg solúvel em HCl 37%: os teores de Ca e Mg foram determinados pelo método espectrométrico por absorção atômica (BRASIL, 2014, p. 55-59) - amostras de 1,0 g de pó de basalto hidrotermalizado foram transferidas para béquer de 100 mL, onde adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl 37%). As amostras foram levadas à ebulição moderada em chapa aquecedora até próximo à secura. Em seguida, adicionou-se 20 mL de HCl (37%) diluído na proporção 1 + 5, fervendo-se ligeiramente as amostras por 10 minutos. Após esfriar, o material foi filtrado em papel filtro de porosidade média, e a solução transferida para balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com água destilada. Retirou-se uma alíquota de 10 mL, que foi novamente transferida para balão de 100 mL, adicionou-se 10 mL de óxido de lantânio 5%, e o volume foi completado com água destilada. Em seguida, os teores de Ca e Mg foram determinados em EAA.

Os valores de pH foram medidos em todas as condições de extração, com exceção da extração de Ca e Mg em HCl 37%, onde os valores de pH foram determinados após a adição do HCl diluído em água na proporção 1+5.

Os resultados foram convertidos para gramas de elemento por quilo de pó de basalto hidrotermalizado (g/kg). A partir desses resultados, foram calculadas as porcentagens relativas de elementos extraídos em cada método, em função dos teores totais, determinados por FRX.

4.4 Resultados

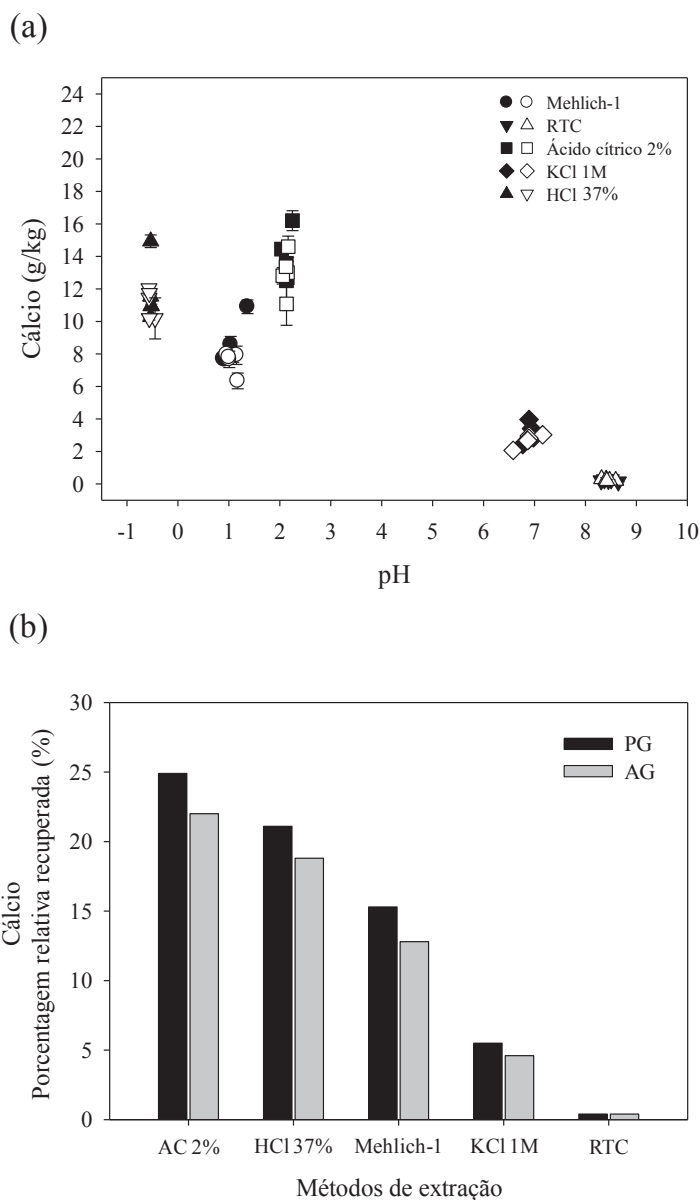
Cálcio

Quanto à capacidade de solubilização de Ca, os menores teores extraídos foram utilizando o método com RTC, onde mesmo após 16 horas de agitação mecânica, foram recuperados apenas 0,4% dos teores totais. O valor médio do pH da solução foi de 8,4 (Figura 1a). O método utilizando solução KCl recuperou Ca na ordem de 4,6 e 5,5% para o basalto AG e PG, respectivamente. O valor médio de pH da solução extratora de KCl em contato com o pó de basalto hidrotermalizado foi 7,0. Para os extratores ácidos, a capacidade de solubilização de Ca foi maior para o ácido cítrico 2%, seguido de HCl 37% e Mehlich-1. Nessa sequência, os valores médios de pH nas condições de extração foram 2,1, -0,5 e 1,1. As porcentagens de Ca recuperadas no basalto PG e AG foram respectivamente 24,9 e 22,0% para o ácido cítrico, 21,1 e 18,8% para HCl e 15,3 e 12,8% para Mehlich-1 (Figura 1b). Os maiores teores de Ca em solução determinados por esses três métodos foram obtidos no basalto PG, mas as diferenças não ultrapassam 3% em relação às amostras de basalto AG.

Magnésio

Como Ca e Mg foram determinados a partir das mesmas soluções extratoras, o comportamento dos elementos quanto a solubilização foi semelhante, assim como os valores de pH. As porcentagens de Mg extraídas usando RTC foram cerca de 0,7% do Mg total. A solução KCl 1M extraiu 2,2 e 2,7% do Mg total para as amostras do basalto AG e PG, respectivamente (Figura 2b). O método usando ácido cítrico extraiu a maior porcentagem de Mg do pó de basalto hidrotermalizado. Usando essa solução, os teores de Mg extraídos variaram de 8,7 a 22,6 g/kg, mas as médias para o basalto PG e AG foram de 15,6 e 16,7 g/kg, respectivamente. Isso representa a recuperação de aproximadamente 50% dos teores totais de Mg contidos no pó de basalto hidrotermalizado. As porcentagens relativas de Mg recuperadas usando o reagente HCl 37% e o método Mehlich-1, representam respectivamente 19% e 30% dos teores totais.

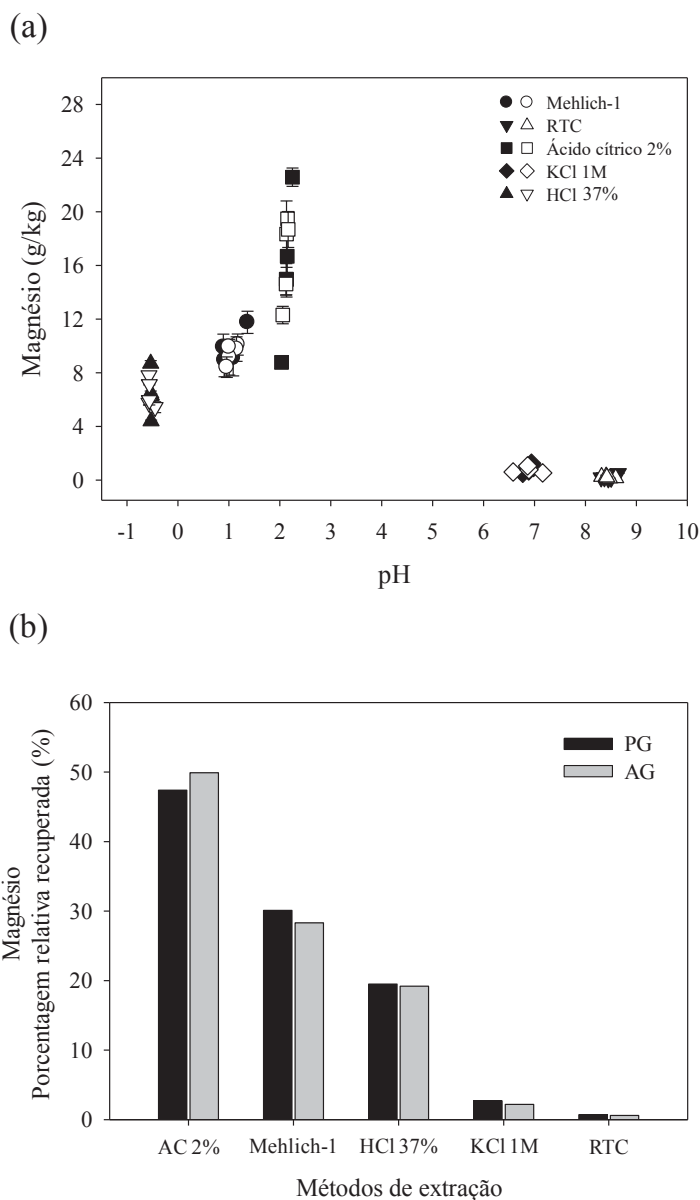
Figura 1 – (a) Teores de cálcio determinados usando diferentes métodos de extração, em amostras de pó de basalto hidrotermalizado coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos de ametista, em Ametista do Sul – RS. (b) Porcentagem relativa de cálcio recuperada pelos diferentes métodos de extração, em relação aos teores totais. Passo Fundo - 2017



Nota: (a) Símbolos em cor preta representam as amostras de basalto coletadas próximo aos geodos (PG); símbolos em cor branca representam as amostras de basalto coletadas afastado dos geodos (AG). Barras horizontais representam o desvio padrão da média.

Nota: AC = ácido cítrico; RTC = resinas trocadoras de cátions.

Figura 2 – (a) Teores de magnésio determinados usando diferentes métodos de extração, em amostras de pó de basalto hidrotermalizado coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos de ametista, em Ametista do Sul – RS. (b) Porcentagem relativa de magnésio recuperada pelos diferentes métodos de extração, em relação aos teores totais. Passo Fundo - 2017



Nota: (a) Símbolos em cor preta representam as amostras de basalto coletadas próximo aos geodos (PG); símbolos em cor branca representam as amostras de basalto coletadas afastado dos geodos (AG). Barras horizontais representam o desvio padrão da média.

Nota: AC = ácido cítrico; RTC = resinas trocadoras de cátions.

Fósforo

As quantidades totais de P no basalto hidrotermalizado são de aproximadamente 3,7 g/kg. O método usando RTA extraiu 3,4% do P total, enquanto os métodos de solubilização em meio ácido (Mehlich-1 e ácido cítrico 2%), recuperaram quantidades maiores desse elemento (Figura 3a). As porcentagens relativas de P recuperado no basalto AG e PG pelo método Mehlich-1 foram de 31,7 e 39,2%, respectivamente. Usando ácido cítrico como extrator, têm-se 55,0 e 57,1% de P recuperado em relação aos teores totais (Figura 3b). O P solubilizado foi maior no basalto PG para ambos os métodos. Entre todos os elementos avaliados, P é o que apresenta a maior capacidade de solubilização em relação aos teores totais.

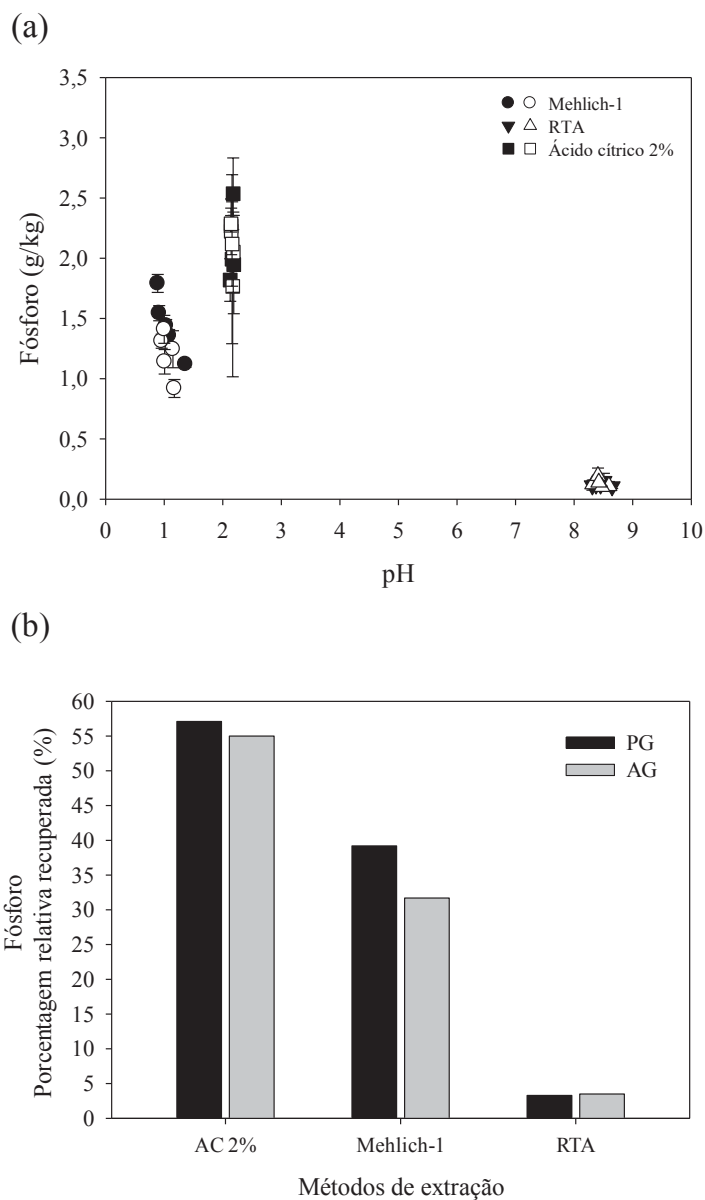
Potássio

Independente do método de extração, a capacidade de solubilização de K foi muito baixa. A recuperação de K utilizando RTC é em torno de 0,6% em relação aos teores totais, enquanto não foram verificados teores de K solúvel em H₂O. Mesmo usando-se extratores ácidos (ácido cítrico 2% e Mehlich-1), as quantidades recuperadas de K não ultrapassaram 1,5% dos teores totais (Figura 4a e 4b).

Sódio

A concentração de Na no basalto hidrotermalizado é em média de 24,5 e 27,3 g/kg, nas posições PG e AG, respectivamente. Assim como para o K, a capacidade de solubilização de Na foi muito baixa, seja utilizando métodos que usam mecanismos de troca iônica (< 2% do Na total recuperado usando a solução KCl 1M), ou aqueles que usam extratores ácidos (< 3% do Na total recuperado usando ácido cítrico 2% ou o método Mehlich-1) (Figura 5a e 5b).

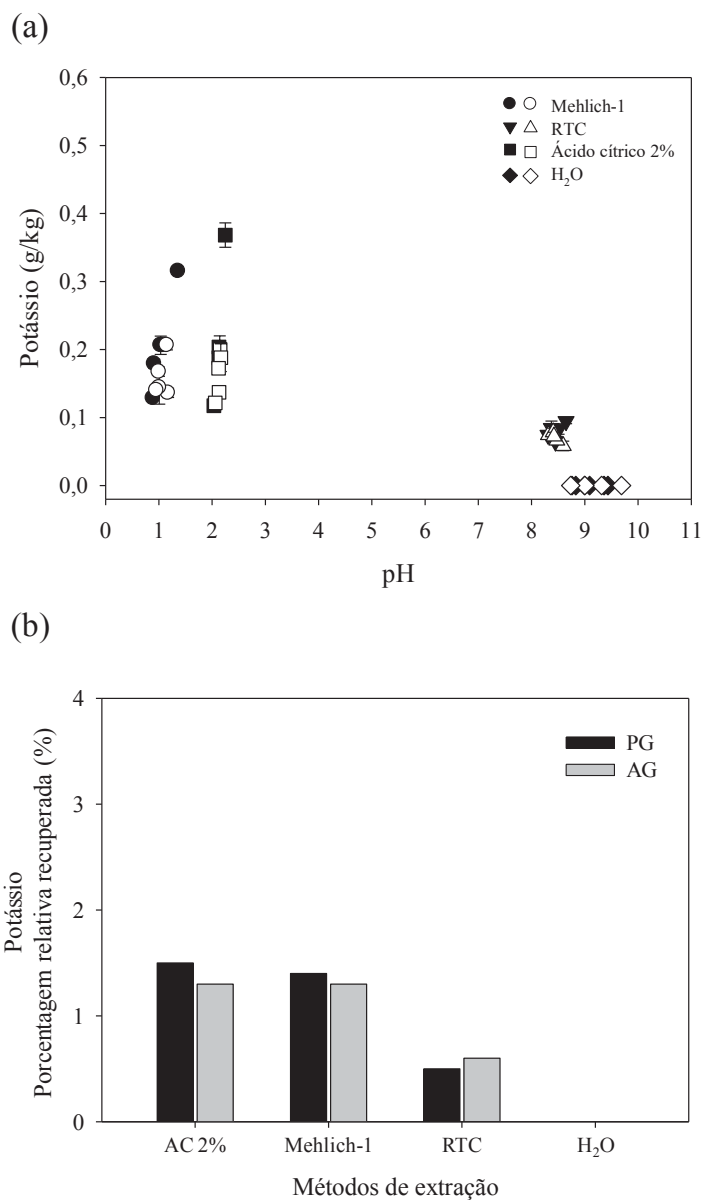
Figura 3 – (a) Teores de fósforo determinados usando diferentes métodos de extração, em amostras de pó de basalto hidrotermalizado coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos de ametista, em Ametista do Sul – RS. (b) Porcentagem relativa de fósforo recuperada pelos diferentes métodos de extração, em relação aos teores totais. Passo Fundo - 2017



Nota: (a) Símbolos em cor preta representam as amostras de basalto coletadas próximo aos geodos (PG); símbolos em cor branca representam as amostras de basalto coletadas afastado dos geodos (AG). Barras horizontais representam o desvio padrão da média.

Nota: AC = ácido cítrico; RTA = resinas trocadoras de ânions.

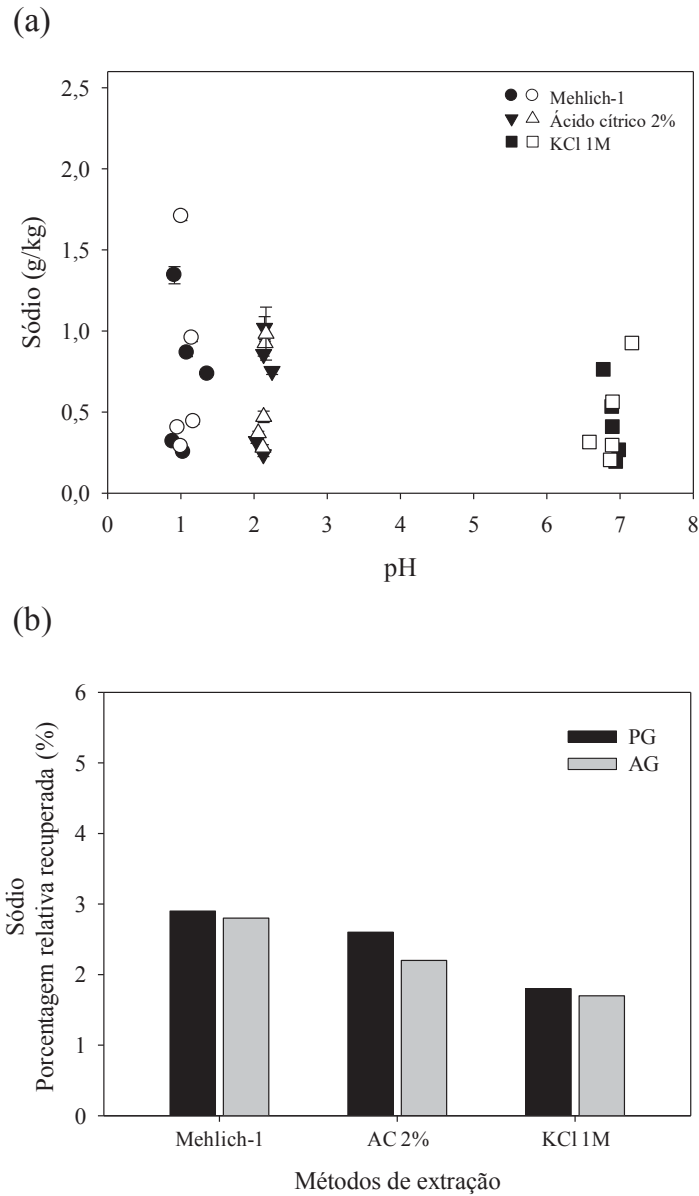
Figura 4 – (a) Teores de potássio determinados usando diferentes métodos de extração, em amostras de pó de basalto hidrotermalizado coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos de ametista, em Ametista do Sul – RS. (b) Porcentagem relativa de fósforo recuperada pelos diferentes métodos de extração, em relação aos teores totais. Passo Fundo - 2017



Nota: (a) Símbolos em cor preta representam as amostras de basalto coletadas próximo aos geodos (PG); símbolos em cor branca representam as amostras de basalto coletadas afastado dos geodos (AG). Barras horizontais representam o desvio padrão da média.

Nota: AC = ácido cítrico; RTC = resinas trocadoras de cátions.

Figura 5 – (a) Teores de sódio determinados usando diferentes métodos de extração, em amostras de pó de basalto hidrotermalizado coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos de ametista, em Ametista do Sul – RS. (b) Porcentagem relativa de sódio recuperada pelos diferentes métodos de extração, em relação aos teores totais. Passo Fundo - 2017



Nota: (a) Símbolos em cor preta representam as amostras de basalto coletadas próximo aos geodos (PG); símbolos em cor branca representam as amostras de basalto coletadas afastado dos geodos (AG). Barras horizontais representam o desvio padrão da média.

Nota: AC = ácido cítrico.

4.5 Discussão

As análises de extração de elementos nutrientes de plantas e sódio, usando diferentes métodos, mostram que as variações no pH da solução têm influência sobre a solubilização de íons a partir do pó de basalto, principalmente para Ca, Mg e P.

O método utilizando RTCA, que forma um gradiente químico entre a resina e a solução, extraiu quantidades baixas de íons a partir do pó de basalto hidrotermalizado, mesmo após 16 horas de agitação mecânica. O método usando solução KCl 1 M, que extrai por ação de massas os íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , também solubilizou baixos teores desses elementos. Tanto as resinas quanto a solução KCl 1 M não extraíram mais do que 5% dos teores totais de cada elemento.

Considerando os fenômenos de troca iônica, existe certa dificuldade na liberação de íons a partir da rede cristalina dos minerais presentes no pó de basalto. Os teores de Ca, Mg, P, K e Na obtidos pelos métodos usando RTCA ou a solução KCl, provavelmente são resultado da solubilização de minerais pouco estáveis. No entanto, a capacidade de solubilização em meio ácido provoca dissolução de partículas finas e das superfícies de partículas maiores, e conseqüente maior liberação de íons para a solução. A presença de uma maior concentração de íons H^+ em solução aumenta a protonação na superfície mineral e provoca o enfraquecimento das ligações metal-oxigênio da estrutura mineral, provocando, assim, a solubilização de íons.

Os métodos usando os extratores ácidos HCl 37%, ácido cítrico 2% e Mehlich-1 variam quanto à capacidade de solubilização dos elementos presentes nos minerais do pó de basalto hidrotermalizado. A maior capacidade de solubilização de íons foi observada usando-se a solução ácido cítrico 2%, que comparativamente entre as três soluções, possui um pH ligeiramente mais elevado. Deve-se levar em consideração, no entanto, que durante o processo de extração, podem ocorrer diversas reações complexas, dissolução preferencial, reorganização e precipitação de íons, o que explicaria as variações entre as diferentes quantidades de elementos solubilizados em cada método.

Outro fator que possui importância para a dissolução de minerais e liberação de íons para o meio é a granulometria do material. Para solubilização, os elementos precisam estar acessíveis aos agentes externos. Dessa forma, a cinética de dissolução e a liberação de íons para o meio está intrinsicamente relacionada a área superficial específica (ASE) de uma partícula. No presente estudo, as amostras de basalto foram fragmentadas até a obtenção de partículas menores que 0,3 mm. Dessa forma, a não solubilização completa dos elementos contidos no pó de basalto também pode ser atribuída à existência de uma faixa granulométrica com partículas/agregados maiores, que mantém oclusa uma porcentagem dos elementos que compõe o basalto hidrotermalizado.

4.5.1 Dissolução dos minerais e solubilização de íons pelo pó de basalto hidrotermalizado

A capacidade de liberação de íons também está ligada a estabilidade dos minerais. De acordo com a sequência de Goldish (GOLDISH, 1938), os minerais que se formam em altas temperaturas no magma, tendem a se intemperizar mais facilmente quando expostos aos processos de decomposição das rochas. Nesse sentido, olivinas, plagioclásios e piroxênios se intemperizam com maior facilidade, seguidos de anfibólios e biotita, e com maior resistência ao intemperismo, feldspatos-K, muscovita e quartzo.

Nessa sequência, os minerais calcita e apatita são de baixa resistência ao intemperismo, e mesmo ocorrendo como minerais traço no basalto hidrotermalizado, contribuem com uma quantidade importante do Ca solubilizado. Os plagioclásios, identificados como andesina, anortita e labradorita no pó de basalto hidrotermalizado, bem como os piroxênios ferro-magnesianos augita e pigeonita, são também fontes importantes de Ca e Mg, solubilizados principalmente nos métodos de extração de íons em meio ácido. Em relação à solubilização de Mg, este pode ter origem também a partir da dissolução incongruente de olivinas e de argilominerais do tipo saponita, presentes no basalto hidrotermalizado.

Quanto à solubilização de P a partir do mineral apatita, vale destacar que pela forma como ocorrem no basalto hidrotermalizado, ou seja, finas agulhas cristalizadas na mesóstase, a dissolução é facilitada. Hinsinger e Gilkes (1995), estudando a influência das raízes de tremoço na dissolução da apatita mineral composta por fosfato de cálcio, descobriram que a acidificação do pH da rizosfera induziu a uma dissolução substancial da apatita e a liberação de P para as plantas. Trata-se, portanto, de um mineral de fácil dissolução, com capacidade de fornecimento de Ca e P, como verificado nos testes de extração de íons realizados neste estudo.

Em relação à solubilização de K a partir das amostras de basalto hidrotermalizado, este pode ter origem a partir de feldspatos-K ou micas, como a celadonita. O feldspato-K é um tectossilicato muito resistente ao intemperismo (GOLDISH, 1938). No entanto, existem diversos estudos divergentes sobre a capacidade de solubilização de K a partir desse mineral. Alguns autores afirmam que as taxas de dissolução dos feldspatos são baixas, na ordem de centenas a milhares de anos (WHITE; BRANTLEY, 2003), enquanto outros evidenciaram intempérie de feldspatos expostos às condições ambientais após 10 e 100 anos, com partículas profundamente corroídas e superfícies extremamente ásperas (MANNING; BAPTISTA, 2016). Hinsinger (1998), verificou que quantidades significativas de K estrutural podem ser mobilizadas pelas raízes das plantas, uma vez que as concentrações de K na solução do solo forem baixas. Em experimentos de vasos, Manning et al. (2017), também observaram que feldspatos e micas podem ser efetivamente fontes de K para o desenvolvimento de plantas. As micas se dissolvem a uma taxa semelhante ao feldspato-K, mas diferem porque o K pode ser liberado através de reações de troca de cátions. Nossos resultados mostram baixa dissolução de K em relação aos teores totais, mesmo em condições de acidificação do meio. A maior capacidade de liberação de K é em média 1,4% dos teores totais. Esse valor representa uma solubilização de K de aproximadamente 185 mg/kg, que apesar de baixo, não podem ser desconsiderado.

A solubilização de Na frente aos diferentes extratores foi semelhante ao observado para K. De acordo com a sequência de Goldish, os plagioclásios cálcicos são mais suscetíveis ao intemperismo que os plagioclásios sódicos, o que ajuda a explicar as

diferenças nas porcentagens relativas solubilizadas entre esses dois elementos. Salienta-se que Na é um elemento que em excesso, pode provocar salinização e efeitos adversos em culturas sensíveis. Nesse estudo, as maiores taxas de Na solúvel foram encontradas usando-se o método Mehlich-1, com teores médios na ordem de 710 e 760 mg/kg para o basalto PG e AG, respectivamente.

Para o basalto hidrotermalizado, existem ainda outros fatores que favorecem a solubilização de íons, como a alteração hidrotermal, que modificou todos os componentes da rocha, diminuindo a estabilidade dos minerais; a presença de grande quantidade de argilominerais de alta reatividade; o fraturamento mineral e as bordas de corrosão nos minerais primários, que são características favoráveis à liberação de nutrientes por ação do intemperismo; e a presença de grande quantidade de material amorfo, que pode ser facilmente degradado quando exposto às condições exógenas.

Deve-se enfatizar que os métodos de laboratório são formas importantes de estimar as capacidades ou taxas de dissolução mineral e de liberação de nutrientes para as plantas. No entanto, todo método é adaptado e calibrado para determinadas condições de solo. Com os resultados produzidos nesse estudo, é possível estimar o potencial de solubilização de Ca, Mg, P, K e Na em diferentes condições de meio e valores de pH. Também é possível inferir que, se aplicado ao solo, o pó de basalto proporcionará perdas mínimas de nutrientes por lixiviação, solubilizando os elementos requeridos pelas plantas de forma gradual, de acordo com o íon e o mineral em que ele se encontra.

4.6 Conclusões

O pó de basalto hidrotermalizado possui baixa capacidade de solubilização de cálcio, magnésio, fósforo, potássio e sódio em água ou por métodos que usam mecanismos de troca de íons. A acidificação do meio aumenta a solubilização de cálcio, magnésio e fósforo, no entanto, afeta pouco os teores de potássio e sódio em solução, estando a solubilização desses elementos condicionada às fases minerais em que cada um se encontra no pó de basalto hidrotermalizado.

Ácido cítrico 2% foi o reagente mais eficiente para extração de íons a partir do basalto hidrotermalizado, e fósforo é proporcionalmente o elemento mais solubilizado.

A capacidade de solubilização de íons entre o basalto localizado próximo aos geodos de ametista e o basalto afastado dos geodos é similar, sendo as diferenças em média 3% superiores no basalto próximo aos geodos.

5 CAPÍTULO III

Propriedades químicas e mineralógicas do solo e exportação de nutrientes pela pastagem em campo nativo após aplicação de pó de basalto hidrotermalizado

5.1 Resumo

A aplicação de pós de rocha em solos agrícolas visa a remineralização e melhoria da fertilidade do solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar as características químicas e mineralógicas de um Argissolo Vermelho-Amarelo aluminoso submetido à aplicação de pó de basalto hidrotermalizado, bem como verificar os efeitos na produção de pastagem em campo nativo e exportação de nutrientes pelas plantas. O experimento foi realizado no município de Soledade, no Rio Grande do Sul. Doses de 1, 2, 4 e 8 t/ha de pó de basalto hidrotermalizado foram aplicadas na superfície do solo, em parcelas de 2 x 2 m, em quatro repetições. Um tratamento controle sem aplicação de pó de basalto foi incluído no experimento. Foram realizadas coletas de solo na camada 0-10 cm, e de pastagem, após corte mecânico, aos 118, 186, 253, 336 e 463 dias após a aplicação (DAA). Imediatamente após a última coleta, as doses de pó de basalto foram reaplicadas, sendo realizadas mais duas amostragens aos 583 e 674 DAA. As características químicas do solo avaliadas foram: pH em água, teor de matéria orgânica, teores de cálcio, magnésio, manganês e alumínio trocáveis, teores de fósforo, potássio, cobre e zinco disponíveis, acidez potencial (H+Al) e capacidade de troca de cátions do solo. Análises mineralógicas do solo foram realizadas aos 253 e 583 DAA, comparando-se o solo que recebeu a maior dose de pó de basalto e o tratamento controle. A pastagem foi avaliada quanto à produção de massa seca e composição química das plantas, determinada por análise de fluorescência de raios-X. A aplicação de doses crescentes de pó de basalto aumentou os teores de fósforo e de cobre disponíveis no solo, o pH em água, e reduziu a acidez potencial (H+Al) e a capacidade de troca de cátions potencial do solo, no entanto, as variações foram de baixa magnitude. De acordo com as análises mineralógicas, presume-se aumento nas quantidades de vermiculita na fração argila do solo que recebeu a aplicação de pó de basalto hidrotermalizado. A produção de massa seca da pastagem teve um aumento linear e positivo após a reaplicação das doses, no entanto, o incremento em produtividade foi pouco expressivo. De acordo com as quantidades de nutrientes exportadas pela pastagem durante o período de estudo, a concentração dos principais nutrientes contidos no pó de basalto é suficiente para suprir total ou parcialmente as necessidades das plantas, sem esgotar as reservas minerais do solo.

Palavras-chave: 1. Metabasalto. 2. Rochagem. 3. Campo nativo. 4. Minerais 2:1. 5. Balanço de nutrientes.

5.2 Introdução

A aplicação de pós de rocha para a remineralização de solos é uma prática que vem ganhando importância no cenário agrícola atual. Prova disso é que recentemente o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) do Brasil, normatizou e regulamentou a produção, o registro e o comércio de pós de rocha para remineralização de solos agrícolas, por meio da Instrução Normativa IN 05/2016. No entanto, além de atender as especificações e garantias quanto aos níveis mínimos de nutrientes e os limites máximos de elementos potencialmente tóxicos, os remineralizadores de solo devem ser submetidos a testes agronômicos para a obtenção de resultados conclusivos quanto à eficiência agronômica.

Dentro desse contexto, as pesquisas realizadas usando materiais de origem geológica distintos mostram resultados divergentes. Alguns estudos tem obtido êxito ou demonstrado o potencial de uso da aplicação de pós de rocha na agricultura (ANDA; SHAMSHUDDIN; FAUZIAH, 2013; LOPES; CARRILHO; LOPES-ASSAD, 2014; NUNES; KAUTZMANN; OLIVEIRA, 2014; RAMOS et al., 2015; RIBEIRO et al., 2010; SILVA et al., 2012), enquanto outros não observaram diferenças em produtividade ou nos atributos químicos do solo (HANISCH et al., 2013; RAMEZANIAN et al., 2013). Esses trabalhos têm sido realizados em sua grande maioria utilizando subprodutos ou rejeitos da indústria de mineração. Normalmente, as respostas obtidas estão relacionadas às características do solo em que é aplicado o material, ao tipo de cultura que é destinado o uso de pó de rocha e, especialmente, às características geoquímicas e mineralógicas do remineralizador.

O basalto hidrotermalizado, considerado um rejeito pela indústria de mineração de ametistas na região de Ametista do Sul, no Rio Grande do Sul, possui potencial de uso como remineralizador de solos. Trata-se de uma rocha que foi afetada por um evento epigenético de alteração hidrotermal (DUARTE et al., 2009; HARTMANN et al., 2012), sendo que os produtos globais da alteração podem ser superiores a 60% em zonas mineralizadas (DUARTE et al., 2009, 2011). Esse evento favoreceu a formação

de argilominerais do tipo esmectita e celadonita (MEUNIER et al., 1988), transformando o basalto em um metabasalto (ROSENSTENGEL; HARTMANN, 2012).

Ao mesmo tempo em que uma grande quantidade de rejeitos de metabasalto é gerada durante a exploração de geodos de ametista, há a necessidade de melhorar os índices de fertilidade do solo amplamente cultivados com grãos e pastagens no sul do Brasil. Em relação à pecuária, as pastagens em campos nativos são de vital importância para o segmento. No entanto, os baixos índices de produtividade da pecuária extensiva são geralmente atribuídos à falta de investimento em insumos agrícolas, destacando-se a aplicação nula ou baixa de fertilizantes em pastagens, devido ao alto preço dos fertilizantes químicos solúveis. Assim, o uso de remineralizadores em pastagens nativas, além de reduzir custos, pode melhorar as condições químicas do solo, além de fazer parte do manejo agroecológico do sistema.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as características químicas e mineralógicas de um Argissolo Vermelho-Amarelo alumínico sob campo nativo após a aplicação do pó de basalto hidrotermalizado, e verificar os efeitos na produção da pastagem e exportação de nutrientes pelas plantas.

5.3 Material e Métodos

5.3.1 Área de estudo

O estudo foi realizado em uma propriedade rural (28° 47' 35" S e 52° 35' 40" W, altitude de 586 m) no município de Soledade, Rio Grande do Sul, Brasil (Figura 1). O clima da região é classificado como subtropical úmido (Cfa de acordo com Köppen). A precipitação média anual é de aproximadamente 1.700 mm, com uma distribuição relativamente homogênea ao longo do ano. A temperatura média nas estações primavera-verão é de 20 °C, enquanto nas estações outono-inverno é de 14,5 °C, com média anual de 17,3 °C (Figura 2).

O relevo é suave ondulado, com solos originados de basalto, ocorrendo predominantemente solos do tipo Argissolo (STRECK et al., 2008). A vegetação é mista, ocorrendo em sua maior parte campos nativos e esparsos fragmentos de floresta ombrófila mista.

Figura 1 – Mapa de localização do município de Soledade, no Rio Grande do Sul. Soledade - 2017

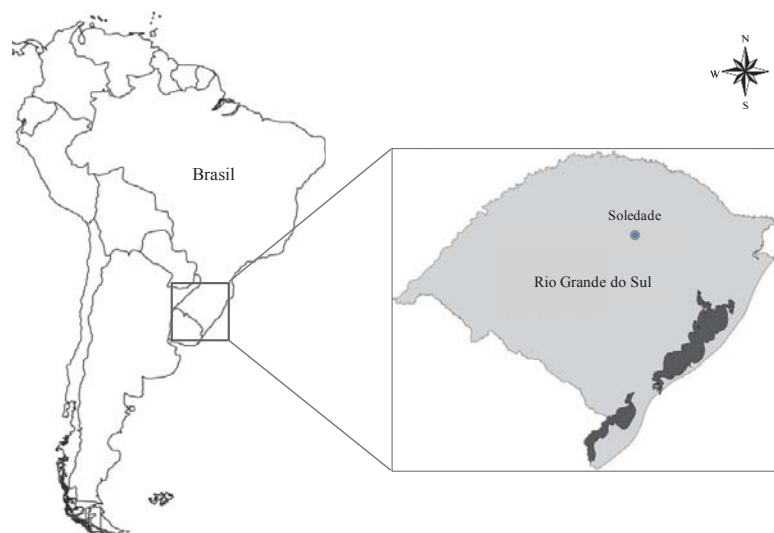
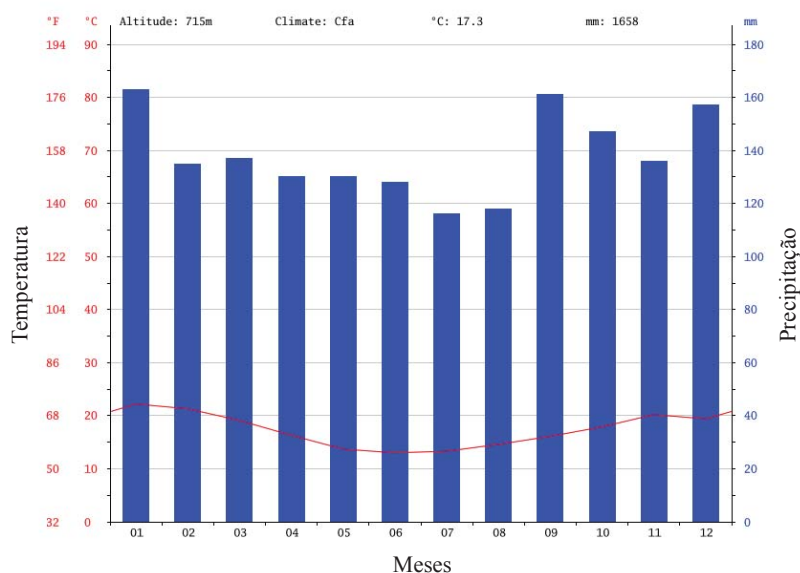


Figura 2 – Temperatura e precipitação médias ao longo do ano no município de Soledade, RS. Soledade - 2017



Fonte: Clima-date (2017).

Os campos nativos são em sua maior parte destinados à criação de gado de corte. As pastagens em campo nativo no Rio Grande do Sul são de ciclo de estival, determinando estacionalidade na produção de forragem. Observa-se abundância na primavera-verão, e baixo desenvolvimento no outono-inverno.

5.3.2 Caracterização do solo e do campo nativo

O solo do local de estudo é classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo alumínico, de acordo com Embrapa (2013), e como Acrisol, de acordo com a World Reference Base (IUSS Working Group WRB, 2014). A análise química da camada de 0-10 cm, determinada de acordo com Tedesco et al. (1995), indicou: pH (H₂O) = 4,9; Al³⁺ = 1,8 cmol_c/kg; H+Al = 17,8 cmol_c/kg; matéria orgânica (MO) = 44,2 g/kg; Ca²⁺ = 3,3 cmol_c/kg; Mg²⁺ = 2,1 cmol_c/kg; Mn²⁺ = 37,6 mg/kg; P = 2,7 mg/kg; K⁺ = 111 mg/kg; Cu = 3,1 mg/kg; Zn = 3,9 mg/kg; capacidade de troca de cátions ao pH natural do solo (CTC_{efetiva}) = 7,5 cmol_c/kg; capacidade de troca de cátions potencial do solo (CTC_{pH 7}) = 23,4 cmol_c/kg. Teores de areia, silte e argila, determinados segundo Gee e Bauder (1986), representam 420, 110 e 570 g/kg de solo, respectivamente. A densidade do solo é de 1,32 g/cm³.

O campo nativo é usado exclusivamente para pecuária extensiva. Quando os campos são bem manejados, a presença de solo descoberto é baixa, pois no estrato inferior as espécies dominantes são rizomatosas, representadas pelo capim-forquilha (*Paspalum notatum* Flügge) nos topos e encostas das coxilhas, e estoloníferas como a grama-tapete (*Axonopus affinis* Chase) nas baixadas úmidas. O capim-caninha (*Andropogon lateralis* Nees) é presença constante, destacando-se no estrato superior (BOLDRINI, 2009). Também ocorrem espécies como caraguatá (*Eryngium pandanifolium* Cham. & Schltld) e carqueja (*Baccharis trimera* Less), dispersas em meio à pastagem. Como manejo, são realizadas roçadas anuais para o rebrote das pastagens. Não foram aplicados corretivos de acidez ou fertilizantes nessa área.

5.3.3 Caracterização do pó de basalto hidrotermalizado

O pó de basalto hidrotermalizado utilizado no experimento foi obtido após o processo de moagem de resíduos de exploração de geodos de ametista, em Ametista do Sul, no Rio Grande do Sul. Durante a operação de cuminuição das rochas para a fabricação de pedra britada, utilizada na construção civil ou na pavimentação de estradas, é gerada uma grande quantidade de material residual fino. Esse material foi coletado, peneirado e classificado quanto à granulometria, para atender as especificações da Instrução Normativa IN 05/2016, relacionadas à natureza física dos remineralizadores de solo. A granulometria do pó de basalto hidrotermalizado usado no experimento foi classificada como 100% passante em peneira de malha 0,84 mm, e 50% em peneira de malha 0,3 mm.

A mineralogia do pó de basalto hidrotermalizado consiste em plágioclásios, clinopiroxênios, minerais opacos e apatita como mineral acessório, e está bastante alterada para minerais argilosos, especialmente do tipo esmectita e celadonita (MEUNIER et al., 1988; Estudo I).

A composição química, com macro e oligoelementos, determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), após fusão em metaborato de lítio/tetraborato e diluição com ácido nítrico (análises realizadas na ACME, Analytical Laboratories Vancouver, Canadá) é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do pó de basalto hidrotermalizado. Ametista do Sul - 2014

Óxidos (%)									
SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃
45,93	15,38	12,47	8,81	4,68	2,24	0,78	0,53	0,22	0,003
TiO ₂									
3,66*									
Elementar (mg/kg)									
V	Ba	Cu	Zn	Co	Ni	Pb	Mo	Cd	Hg
462,75	452,62	154,1	84,37	42,15	15,25	3,28	0,27	<0,01	<0,01

Nota: * TiO₂ em mg/kg.

De acordo com a IN 05/2016, que estabelece os limites máximos de elementos potencialmente tóxicos em remineralizadores, não são admitidos teores superiores a: 15 mg/kg de arsênio (As); 10 mg/kg de cádmio (Cd); 0,1 mg/kg de mercúrio (Hg); 200 mg/kg de chumbo (Pb). Dessa forma, o basalto hidrotermalizado atende a tal especificação.

5.3.4 Desenho experimental e tratamentos

O experimento foi conduzido em delineamento em blocos ao acaso, com quatro repetições, em esquema bi-fatorial (doses x épocas). As doses foram alocadas na parcela principal e as épocas na subparcela.

As doses de pó de basalto hidrotermalizado testadas foram 1, 2, 4 e 8 t/ha. Um tratamento controle, sem aplicação de pó de basalto, foi incluído no experimento. Os efeitos da aplicação de doses nos atributos químicos do solo, na produção de massa seca (MS) da parte aérea da pastagem e na exportação de nutrientes pelas plantas foram avaliados aos 118, 186, 253, 336 e 463 dias após a aplicação (DAA). Após a última coleta, o pó de basalto foi reaplicado, utilizando as mesmas doses, totalizando 2, 4, 8 e 16 t/ha nas parcelas estudadas. Mais duas amostragens de solo e de plantas foram feitas aos 583 e 674 DAA, após a primeira aplicação do pó de basalto. As aplicações de pó de basalto hidrotermalizado e as coletas de solo e material vegetal em função do tempo estão ilustradas na Figura 3.

A Tabela 2 mostra o aporte dos principais nutrientes ao solo com base nas doses de pó de basalto hidrotermalizado aplicadas e na análise de composição química total (Tabela 1). O experimento, que durou cerca de dois anos, permitiu avaliar a produção de massa seca nas estações primavera-verão (118, 186, 253 e 583 DAA) e outono-inverno (336, 453 e 674 DAA).

Figura 3 – Distribuição das épocas de aplicação do pó de basalto hidrotermalizado e das amostragens de solo e de material vegetal no campo nativo, em função dos períodos estacionais distribuídos entre os anos de 2014, 2015 e 2016. Soledade - 2017

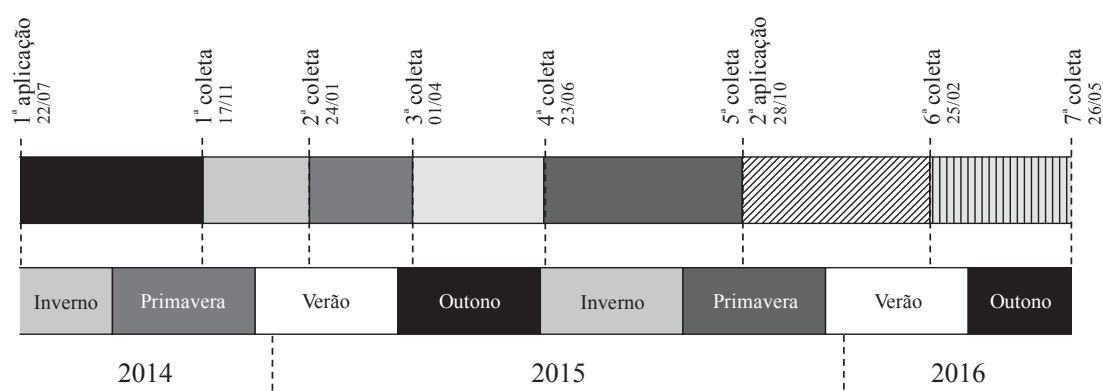


Tabela 2 – Aporte de nutrientes em função da composição química total e das doses e do pó de basalto hidrotermalizado aplicadas no experimento em campo nativo. Soledade - 2017

Doses	Cálcio	Magnésio	Fósforo	Potássio
	kg/ha			
1.000	63,0	28,2	2,3	6,5
2.000	125,9	56,4	4,6	13,0
4.000	251,9	112,9	9,3	25,9
8.000	503,7	225,8	18,5	51,8
16.000	1007,4	451,6	37,0	103,6

5.3.5 Procedimentos experimentais

Em julho de 2014, antes da aplicação do pó de basalto hidrotermalizado no solo, a pastagem foi previamente roçada para padronização da altura, retirando-se todo o material vegetal cortado e isolando-se a área ao acesso do gado (Figura 4a). Em seguida, a aplicação do pó de basalto foi feita manualmente e em superfície, em parcelas de 2 x 2 m (Figura 4b).

Em cada período de avaliação, o solo foi amostrado (8 subamostras por parcela), na camada de 0-10 cm, utilizando-se um trado calador (Figura 4c). A parte aérea das

plantas foi coletada após corte mecânico a 7 cm da superfície do solo, utilizando-se uma roçadeira costal (Figura 4d).

Com o objetivo de verificar as possíveis influências do pó de basalto na mineralogia do solo, amostras de solo foram coletadas na camada 0-5 cm aos 253 DAA, nos tratamentos controle (P-0) e 8 t/ha (P-8). Uma segunda coleta foi realizada aos 583 DAA (120 dias após a reaplicação do pó de basalto), na parcela que recebeu a dose 8 + 8 t/ha (P-16).

Figura 4 – (a) Instalação do experimento em campo nativo; (b) aplicação em superfície da dose 8 t/ha de pó de basalto hidrotermalizado; (c) amostragem de solo usando trado calador; (d) coleta de material vegetal em diferentes parcelas do experimento. Soledade - 2014



5.3.6 Procedimentos analíticos

5.3.6.1 Análises físicas do solo

As amostras de solo foram secadas ao ar, moídas usando almofariz e pistilo de porcelana, e peneiradas em malha 2,00 mm. A distribuição do tamanho de partículas (frações areia, silte e argila) foi realizada após a dispersão do solo usando agentes químicos (NaOH 0,1 M + NaPO₃ 0,07 M) e agitação mecânica durante 16 horas. O teor de areia foi estimado em peso, depois de ter sido separado da solução de dispersão por peneiramento em malha 53 µm, enquanto os teores de silte e argila foram estimados pelo método da pipeta (GEE; BAUDER, 1986). A densidade aparente do solo foi determinada em torrões com aproximadamente 2-5 cm³, utilizando o método da saturação com querosene (MATHIEU; PIELTAIN, 1998).

5.3.6.2 Análises químicas do solo

O pH do solo foi determinado na suspensão de 5g:5mL solo:solução, após 30 minutos de equilíbrio com água deionizada. A acidez potencial do solo (H + Al) foi estimada utilizando uma solução tamponada composta de trietanolamina, p-nitrofenol, cromato de potássio e acetato de cálcio a pH 7,5 (solução SMP) (SHOEMAKER; MACLEAN; PRATT, 1961). O teor de matéria orgânica do solo (MO) foi determinado pela oxidação do carbono orgânico com K₂CrO₇ e H₂SO₄ (WALKLEY; BLACK, 1934). Fósforo (P) e potássio (K) foram extraídos usando a solução Mehlich-3 (CH₃COOH 0,2 mol/L + NH₄NO₃ 0,25 mol/L + NH₄F 0,015 mol/L + HNO₃ 0,013 mol/L + EDTA 0,001 mol/L; pH 2,5); os teores de P foram determinados por colorimetria em espectrofotômetro UV-Vis, na absorvância de 660 nm; os teores de K foram determinados em fotômetro de chama. Cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺) e manganês (Mn) foram extraídos com solução KCl 1 mol/L, e determinados em espectrofotômetro de absorção atômica (EAA), em chama de ar-acetileno (TEDESCO et al., 1995, p. 20-24). Os teores de alumínio (Al³⁺) extraídos com solução KCl 1 mol/L foram determinados por meio de titulação ácido-base usando-se NaOH 0,0125 mol/L. Cobre (Cu) e zinco (Zn) foram extraídos usando a solução HCl 0,5 mol/L, e

determinados em EEA. Foram calculadas a capacidade de troca de cátions efetiva ($CTC_{efetiva} = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Al^{3+}$) e a capacidade de troca de cátions a pH 7,0 do solo ($CTC_{pH7} = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + H + Al$).

5.3.6.3 Análises mineralógicas do solo

Para as análises mineralógicas, as amostras de solo correspondentes aos tratamentos P-0, P-8 e P-16 foram submetidas à destruição da matéria orgânica usando solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 5% e aquecimento a 40 °C durante 7 dias. Em seguida, as amostras foram submetidas à dispersão de partículas usando NaCl 0,1 mol/L, agitação mecânica, e ultrassom. A fração areia foi separada por peneiramento (malha 53 μm), e a fração < 0,53 μm foi novamente dispersa usando NaCl 1,0 mol/L e ultrassom. A separação das frações argila (< 2 μm) e silte (2-53 μm) foi feita por sedimentação, em um processo repetido oito vezes. Posteriormente, as amostras de argila foram floculadas com $CaCl_2$ (0,5 mol/L). Uma alíquota da fração argila foi saturada com Ca ($CaCl_2$ 0,5 mol/L) e outra com K (KCl 1 mol/L). As amostras foram então lavadas com água deionizada para eliminar o excesso de sal. Em seguida, 1 mL das suspensões foram depositados em lâminas de vidro e secos à temperatura ambiente.

Os padrões de difração de raios-X (DRX) da fração argila foram registrados usando um difratômetro de raios-X Bruker D8 Advance (radiação Cu- $K\alpha$, operando a 40 kV e 40 mA). Para as amostras de argila saturadas com Ca, os padrões de DRX foram registrados entre 3 e 35° 2 θ em condições normais (temperatura ambiente) e após solvatação com etilenoglicol (vapor EG a 50 °C dentro de um dessecador, durante 24 h). Para as amostras da fração argila saturada com K, os padrões de DRX foram registrados entre 3 e 35° 2 θ em condições normais (temperatura ambiente), e após aquecimento a 150, 350 e 550 °C. A interpretação dos padrões de DRX seguiu as recomendações de Brindley e Brown (1980).

5.3.6.4 Produção de massa seca e composição química das plantas em campo nativo

A produção de massa seca (MS) em campo nativo foi estimada por pesagem das amostras após secagem em estufa a 60 °C durante 24 horas.

A composição química das plantas foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) usando um espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva Bruker Ranger S2. Para isso, as amostras de massa seca das plantas foram moídas e prensadas a 25 t/cm² para a preparação dos pastilhas. As medições foram realizadas a 50kV e 100µA em um tempo de 300 s por medição.

5.3.7 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos ao Teste de Normalidade de D'Agostino-Pearson ($p < 0.05$) e de homogeneidade da variância (Teste de Bartlett, $p < 0.05$). Os dados de Al³⁺, acidez potencial (H+Al), K, CTC_{efetiva} e CTC_{pH7} foram transformados utilizando a fórmula $x = \text{arc tg}(x)$, em que $\text{arc tg}(x)$ é o arco tangente da variável. Os dados de Ca, Mg, Cu e Zn no solo, produção de massa seca e quantidades de P, K, Ca e Mg exportados pela pastagem foram transformados utilizando a fórmula $x = \log(x)$, em que $\log(x)$ é o logaritmo decimal da variável. Após, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) (Anexos X e XI). Para os dados estatisticamente significativos, o efeito de doses e de épocas foi avaliado por modelos de regressão polinomial, desde que o modelo e seus coeficientes fossem significativos pela ANOVA.

5.4 Resultados

5.4.1 Atributos químicos do solo

A interação entre doses e épocas influenciou somente os teores de P, K e Cu no solo. O efeito das doses de pó de basalto nos teores desses nutrientes ocorreu aos 336 DAA (K), 463 e 583 DAA (P) e aos 583 e 674 DAA (Cu) (Tabela 3). A análise de regressão indicou efeito linear e positivo das doses nos teores de Cu (aumento de cerca de 0,1 mg/kg/t aplicada) em ambas as épocas em que houve interação (Figura 5a). Em média, o teor de Cu aumentou 24% após a aplicação de 16 t/ha (8 + 8 t). Não foi possível ajustar modelos polinomiais estimando o efeito das doses nos teores de P e K no solo, uma vez que eles aumentaram ou diminuíram em função das doses aplicadas, sem um padrão definido (Tabela 3).

No tratamento controle e nas doses 1 e 8 t/ha, os teores de P no solo diminuíram em média 1,5 mg/kg com o aumento do tempo após a aplicação do pó de basalto. No entanto, com a aplicação de 8 t/ha, os níveis de P permaneceram ligeiramente mais elevados (~ 0,5 mg/kg) do que nos outros tratamentos (Figura 5b). Em geral, os níveis de K aumentaram linearmente com o tempo após a aplicação (Figura 5c), mas o incremento foi pequeno (cerca de 5 mg K kg/100 DAA), ocorrendo também no tratamento controle.

Tabela 3 - Teores disponíveis de fósforo (P), potássio (K) e cobre (Cu) em um Argissolo sob campo nativo, submetido à aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado e avaliado em diferentes dias após a aplicação (DAA). Soledade, 2017

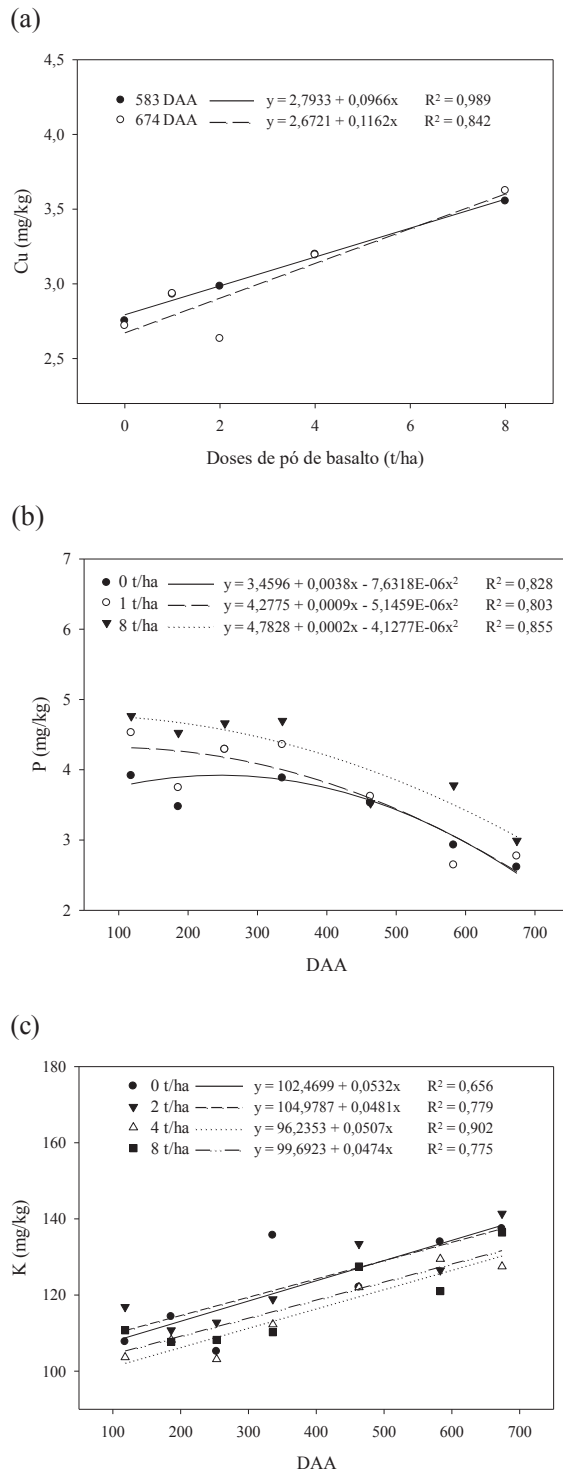
DAA	Doses (t/ha)					
	Controle	1	2	4	8	Média
----- P (mg/kg) -----						
118	3,9 ± 0,7 ^{ns/*}	4,5 ± 0,7 [*]	4,3 ± 0,6 [*]	3,8 ± 0,9 [*]	4,8 ± 0,3 [*]	4,2 ± 0,4 [*]
186	3,5 ± 0,2 ^{ns}	3,7 ± 0,8	3,5 ± 0,3	4,5 ± 0,8	4,5 ± 0,7	3,9 ± 0,5
253	4,3 ± 1,3 ^{ns}	4,3 ± 0,5	4,7 ± 0,2	4,3 ± 0,4	4,7 ± 0,6	4,4 ± 0,2
336	3,9 ± 0,2 ^{ns}	4,4 ± 0,4	3,1 ± 0,3	3,8 ± 0,7	4,7 ± 1,5	4,0 ± 0,6
463	3,5 ± 0,5 [*]	3,6 ± 1,0	4,1 ± 0,7	4,7 ± 0,7	3,5 ± 0,5	3,9 ± 0,5
583 ⁽¹⁾	2,9 ± 0,4 [*]	2,6 ± 1,1	3,2 ± 0,6	4,8 ± 1,2	3,8 ± 0,7	3,5 ± 0,9
674 ⁽¹⁾	2,6 ± 0,4 ^{ns}	2,8 ± 0,7	3,1 ± 0,7	3,2 ± 0,9	3,0 ± 1,1	2,9 ± 0,3
Média	3,5 ± 0,6 [*]	3,7 ± 0,8	3,7 ± 0,6	4,2 ± 0,6	4,2 ± 0,7	3,8 ± 0,3
----- K (mg/kg) -----						
118	108 ± 11 ^{ns/*}	108 ± 11 [*]	117 ± 13 [*]	104 ± 14 [*]	111 ± 12 [*]	109 ± 5 [*]
186	114 ± 18 ^{ns}	111 ± 10	111 ± 6	108 ± 8	108 ± 8	110 ± 3
253	105 ± 9 ^{ns}	105 ± 2	113 ± 9	103 ± 5	108 ± 7	107 ± 4
336	136 ± 20 [*]	135 ± 12	119 ± 8	112 ± 11	110 ± 10	122 ± 12
463	122 ± 7 ^{ns}	124 ± 14	133 ± 12	122 ± 6	127 ± 13	126 ± 5
583 ⁽¹⁾	134 ± 24 ^{ns}	121 ± 14	126 ± 8	129 ± 13	121 ± 8	126 ± 6
674 ⁽¹⁾	137 ± 26 ^{ns}	125 ± 18	141 ± 22	127 ± 5	136 ± 22	134 ± 7
Média	122 ± 14 ^{ns}	118 ± 11	123 ± 11	115 ± 11	117 ± 11	119 ± 3
----- Cu (mg/kg) -----						
118	3,1 ± 0,4 ^{ns}	2,9 ± 0,1 ^{ns}	3,0 ± 0,2 [*]	2,9 ± 0,2 ^{ns}	2,9 ± 0,2 [*]	3,0 ± 0,1 ^{ns}
186	3,1 ± 0,3 ^{ns}	2,8 ± 0,5	2,8 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,1 ± 0,4	3,0 ± 0,1
253	3,0 ± 0,2 ^{ns}	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,2	3,0 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,0 ± 0,1
336	3,0 ± 0,2 ^{ns}	3,0 ± 0,1	3,1 ± 0,2	3,2 ± 0,2	3,0 ± 0,2	3,0 ± 0,1
463	3,0 ± 0,3 ^{ns}	2,8 ± 0,4	2,8 ± 0,2	3,2 ± 0,3	2,9 ± 0,2	2,9 ± 0,2
583 ⁽¹⁾	2,8 ± 0,1 [*]	2,9 ± 0,1	3,0 ± 0,2	3,2 ± 0,1	3,6 ± 0,2	3,1 ± 0,3
674 ⁽¹⁾	2,7 ± 0,2 [*]	2,9 ± 0,2	2,6 ± 0,2	3,2 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,0 ± 0,2
Média	2,9 ± 0,2 [*]	2,9 ± 0,1	2,9 ± 0,2	3,1 ± 0,1	3,2 ± 0,3	3,0 ± 0,1

Nota: ⁽¹⁾ Avaliações realizadas após reaplicação das doses.

Nota: Análise de variância realizada com dados transformados para K [x = arc tg (x)] e Cu [x = log (x)].

Nota: ns = não significativo; * significativo a 5% de probabilidade de erro (p < 0,05). A identificação na coluna "Controle" compara as diferenças entre as doses aplicadas, enquanto na linha "118 DAA" compara as diferenças entre o DAA.

Figura 5 - Efeitos da interação (doses x épocas) nos teores disponíveis de cobre (Cu), fósforo (P) e potássio (K) em um Argissolo sob campo nativo, submetidos à aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado e avaliado em diferentes dias após a aplicação (DAA). Soledade, 2017



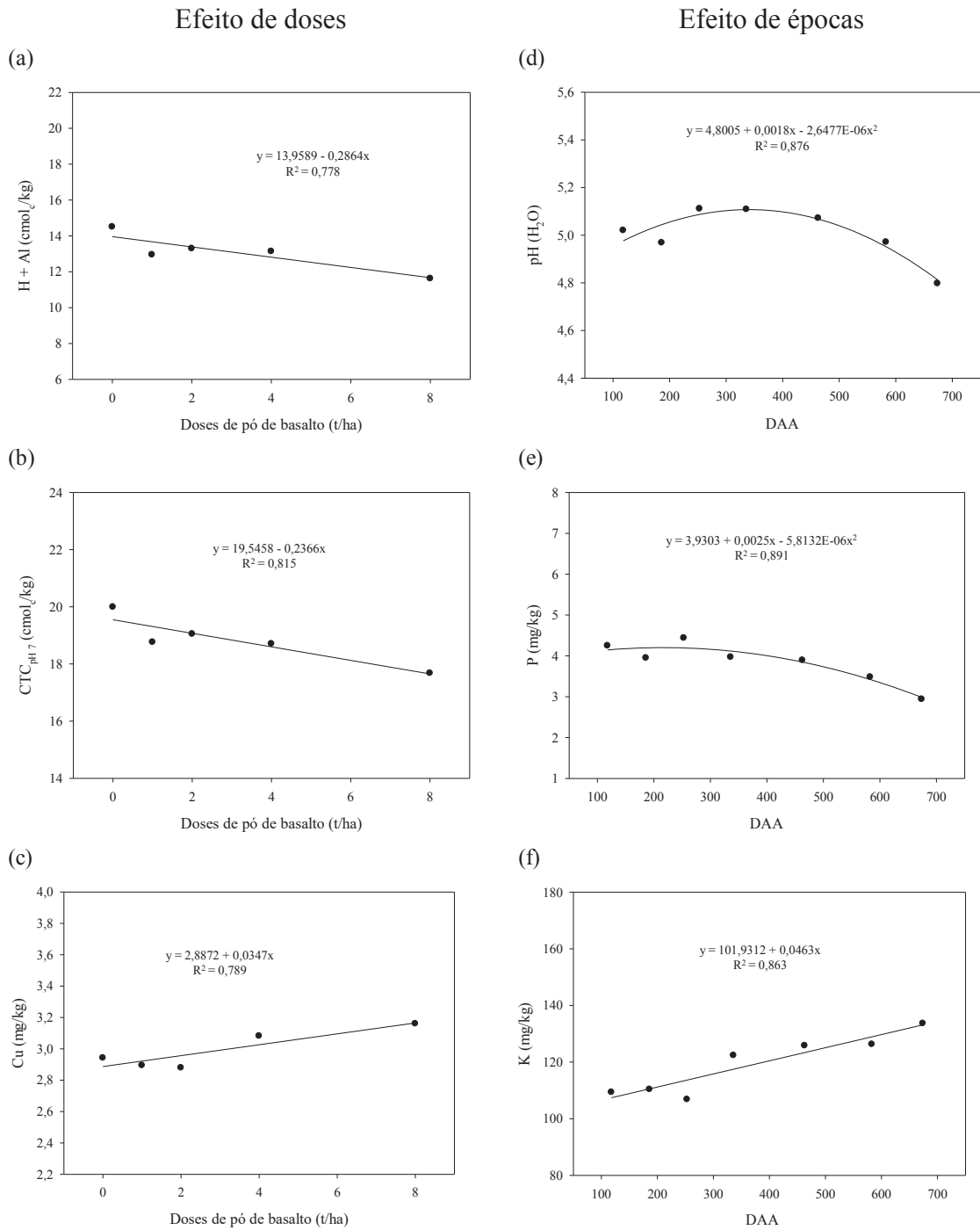
Na média das épocas após a aplicação do pó de basalto, os teores de H+Al, P, Mg e Cu, e o valor de CTC_{pH7} variaram com a dose testada (Anexo IX). Este efeito foi estimado com modelos de regressão somente com os teores de H+Al e de Cu e o valor de CTC_{pH7} (Figura 6a, b e c), uma vez que nenhum modelo polinomial se ajustou a variação dos teores de P e Mg. A aplicação do pó de basalto diminuiu os teores de H+Al e o valor da CTC_{pH7}, e aumentou linearmente os teores de Cu, mas o aumento ou a diminuição com a dose aplicada foi pequeno (0,035 mg/kg de Cu; -0,29 e -0,24 cmol_c/kg de H+Al e CTC_{pH7}, respectivamente).

Na média das doses testadas, com exceção dos teores de Ca, Mg e Cu do solo, os valores dos demais atributos analisados variaram com o tempo e após a aplicação do pó de basalto. Entretanto, apenas valores de pH e níveis de P e K no solo foram estimados com regressões, pois os teores de Al³⁺, H+Al, Mn, Zn e MO e os valores de CTC_{efetiva} e da CTC_{pH7} não se ajustaram aos modelos polinomiais testados (linear e quadrático).

O valor do pH e os teores de P no solo variaram de forma quadrática com o aumento do número de dias após a aplicação do pó de basalto, mas a variação foi pequena (cerca de 0,3 unidades de pH e 1 mg/kg de P) (Figura 6c e d). Por outro lado, os níveis de K aumentaram linearmente com o tempo após a aplicação do pó de basalto, mas o incremento por tonelada aplicada foi baixo (~4,6 mg K/kg/100 DAA; Figura 6f).

Os atributos que não se ajustaram a um modelo de regressão variaram em média de 3,2 a 3,5 cmol_c/kg para Ca, de 2,0 a 2,3 cmol_c/kg para Mg, de 1,2 a 2,4 cmol_c/kg para Al³⁺, de 29,3 a 34,4 mg/kg para Mn, de 3,9 a 4,3 mg/kg para Zn, de 7,1 a 8,3 cmol_c/kg para a CTC_{efetiva} e de 44 a 53 g/kg para a MO.

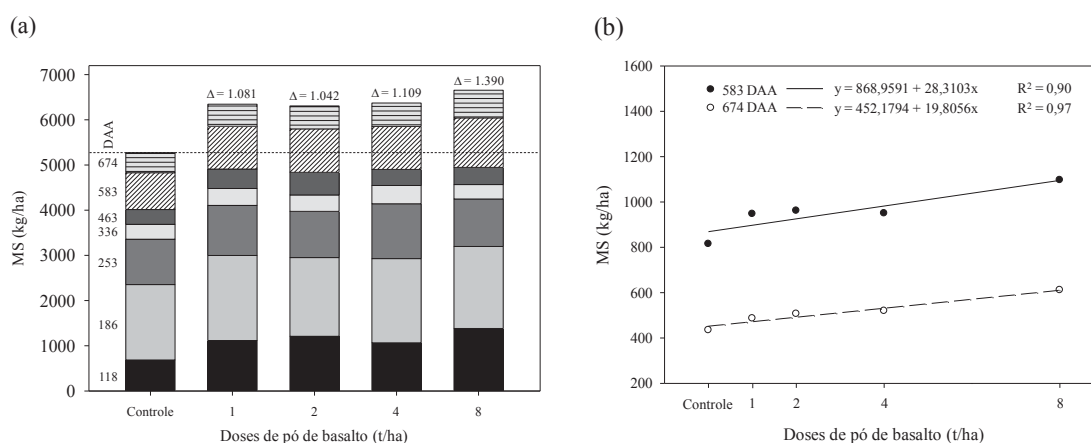
Figure 6 - Atributos químicos de um Argissolo sob campo nativo, submetido à aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado e avaliado em diferentes dias após a aplicação (DAA). Soledade, 2017



5.4.2 Produção de massa seca e exportação de nutrientes pelas plantas

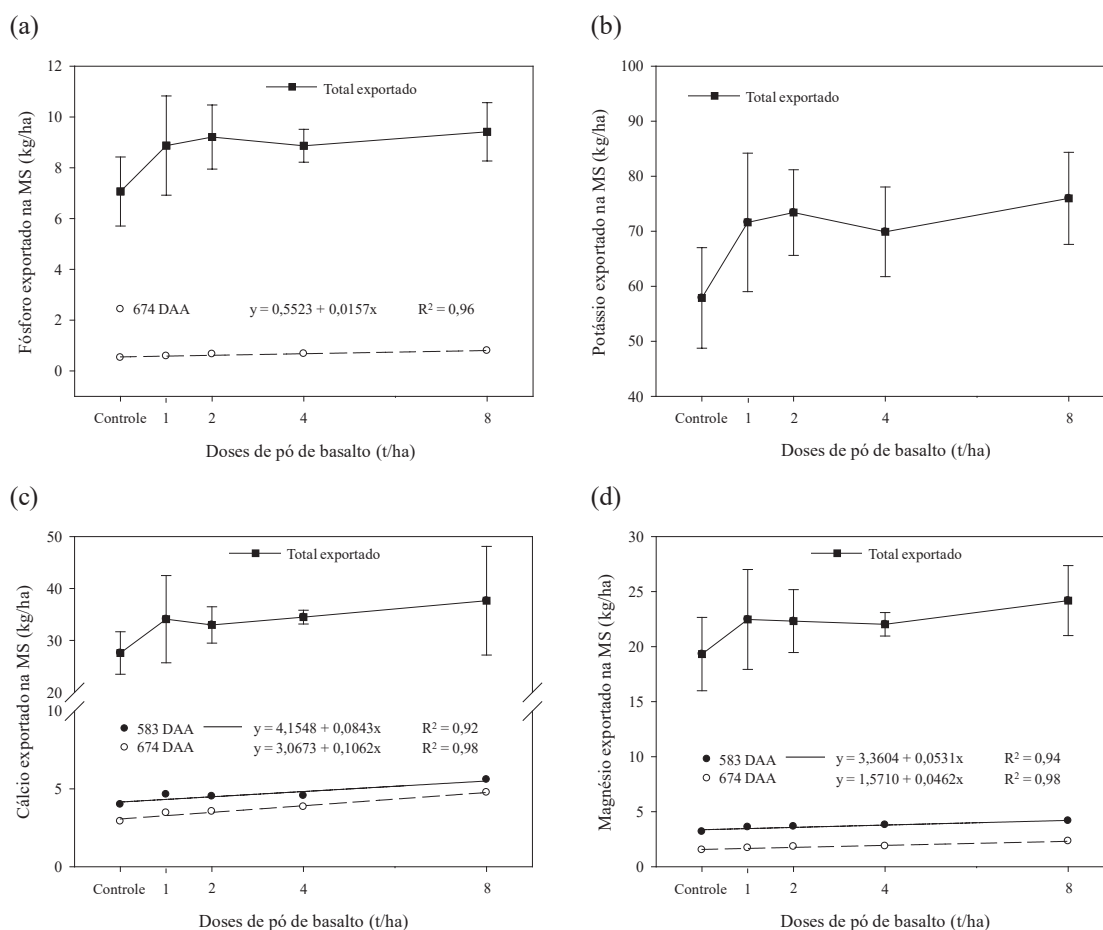
A produção de massa seca (MS) da pastagem variou com a estação do ano, com maiores acúmulos entre a primavera e o verão (118 a 253 e 583 DAA) e menor produção entre o outono e inverno (336 a 453 e 674 DAA). A MS acumulada após 674 DAA variou entre 5.264 kg/ha (controle) e 6.654 kg/ha (dose 8 + 8 t/ha de pó de basalto) (Figura 7a). O efeito de doses foi estimado com modelos de regressão somente para os cortes realizados aos 583 e 674 DAA, ou seja, após a reaplicação do pó de basalto. No entanto, o incremento nessas épocas foi baixo (20 e 28 kg de MS ha/t aplicada) (Figura 7b).

Figura 7 - Acúmulo de massa seca (MS) em pastagem sob campo nativo em função da aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado e cortes em diferentes dias após a aplicação (DAA). Soledade, 2017



A exportação total de nutrientes pelas plantas, após 674 DAA, variou entre 7,0 e 9,4 kg de P/ha, entre 58 e 76 kg de K/ha, entre 28 e 38 kg de Ca/ha, e entre 19 e 24 kg de Mg/ha (Figura 8). Assim como para a produção de MS, o efeito de doses na exportação de P, Ca e Mg foi estimado por modelos de regressão aos 583 e 674 DAA. No entanto, as quantidades exportadas por dose de pó de basalto aplicada foram baixas (16 g de P/ha/t aplicada; 84 e 106 g de Ca/ha/t aplicada; 53 e 46 g de Mg/ha/t aplicada) (Figura 8a, c e d). Não foi possível ajustar modelos polinomiais para as quantidades de K exportadas.

Figura 8 - Exportação de fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) na parte aérea de plantas em campo nativo, em função da produção de massa seca (MS) acumulada durante 674 dias, em experimento usando diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado. Soledade, 2017



Nota: Barras horizontais representam o desvio padrão da média.

5.4.3 Mineralogia da fração argila do solo

Em todos os tratamentos analisados (P-0, P-8 e P-16), foram identificados na fração argila do solo minerais do tipo 1:1 caulinita, e em menor proporção, minerais do tipo 2:1. O pico em $d = 1,432$ nm na fração argila saturada com Ca que não se desloca após solvatação com etilenoglicol, corresponde a argilominerais 2:1 não expansíveis (Figura 11). Para o tratamento P-16, comparativamente aos tratamentos P-0 e P-8, há um ligeiro inchaço do pico em 1,423 nm, indicando a presença de um pouco de argilominerais 2:1 expansíveis nessa amostra. Com a saturação de K e aquecimento, os

minerais 2:1 fecham progressivamente para a distância de 1,00 nm, indicando a presença de vermiculita. Mesmo com um sinal fraco, é possível verificar que após os aquecimentos, o fechamento em 1,00 nm não é total (banda larga e pouco definida entre 1,0 e 1,42), o que implica na ocorrência de vermiculita com hidróxi-alumínio na entrecamada (Figura 12a, 12b e 12c). Para as amostras P-8 e P-16 o fechamento em 1,00 nm é mais pronunciado, confirmando a presença de vermiculita e de vermiculita com hidróxi-alumínio na entrecamada dessas amostras. Como não foram identificados picos em $d = 1,00$, $d = 0,50$, e $d = 0,33$ nm, correspondentes aos minerais mica ou illita, constata-se que esses estão ausentes nas amostras. Ainda, para as amostras saturadas com K, os picos em $d = 0,715$ e $d = 0,357$ nm que desaparecem após o aquecimento a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ são atribuídos à presença de caulinita.

Figura 11 – Padrões de DRX da fração argila ($< 2\text{ }\mu\text{m}$) saturada com Ca, em amostras secas à temperatura ambiente (Ca Normal), e após solvatação com etilenoglicol (Ca + EG). Argila obtida a partir de um Argissolo sob campo nativo submetido à aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado: tratamento controle (P-0); aplicação de 8 t/ha (P-8); reaplicação da dose (8 + 8 t/ha) (P-16). Soledade, 2017

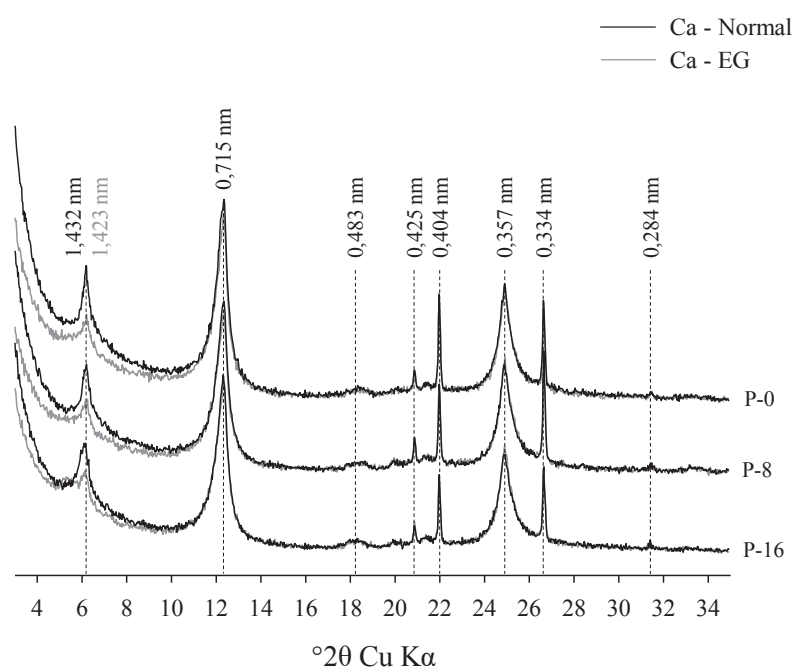
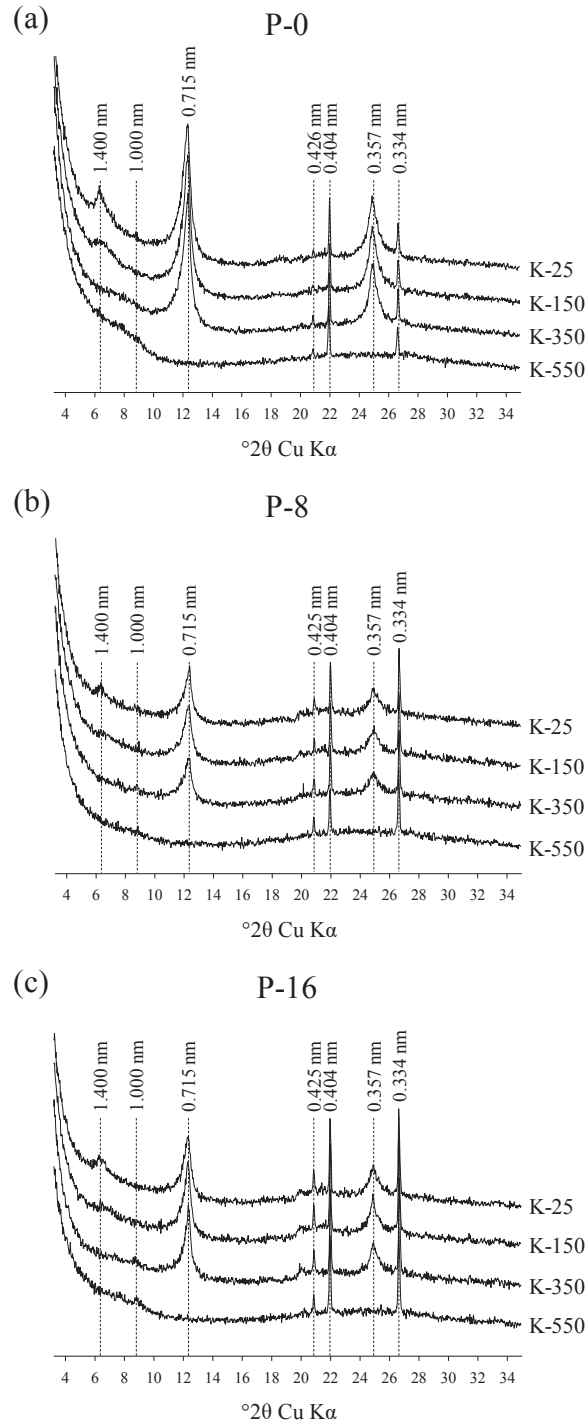


Figura 12 – Padrões de DRX da fração argila (< 2 μm) saturada com K, em amostras secas à temperatura ambiente (K-25), e após aquecimento a 150 °C (K-150), 350 °C (K-350) e 550 °C (K-550). Argila obtida a partir de um Argissolo sob campo nativo submetido à aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado: (a) tratamento controle (P-0); (b) aplicação de 8 t/ha (P-8); (c) reaplicação da dose (8 + 8 t/ha) (P-16). Soledade, 2017



5.5 Discussão

De acordo com a IN 05/2016, o basalto hidrotermalizado não possui teores de elementos potencialmente tóxicos que inviabilizam seu uso (Tabela 1). Atende, ainda, ao critério de soma de bases ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$) maior que 9%. No entanto, a análise realizada pelo método ICP – OES mostra que os teores de K_2O não atendem a normativa, que exige a presença de no mínimo 1% desse óxido. Esse resultado diverge dos verificados pela análise de fluorescência de raios-X (Estudo I), onde foram observados teores médios de K_2O de 1,6%. A IN estabelecida pelo MAPA não especifica o método que devem ser realizadas as análises para determinação da composição química dos remineralizadores, de forma que é possível que existam pequenas variações entre um método e outro. Ainda, de acordo com os teores mínimos estabelecidos para mais 12 nutrientes, o pó de basalto hidrotermalizado pode ser declarado como contendo ferro, manganês e silício. Fósforo, cobalto e molibdênio não atendem a normativa, mas estão em concentrações muito próximas aos teores mínimos exigidos. Cobre, zinco e níquel estão presentes, mas em concentrações baixas para serem declarados.

5.5.1 Atributos químicos do solo

A aplicação do pó de basalto hidrotermalizado no Argissolo sob campo nativo provocou melhoria nos atributos químicos e mineralógicos do solo do ponto de vista agrônomico, porém em baixa magnitude. Em relação à disponibilidade de nutrientes no solo, foi verificado aumento nos teores de Cu e P. Esse fato está relacionado a baixa estabilidade dos minerais que contém esses elementos no pó do basalto. No caso do P, as agulhas de apatita podem ser rapidamente degradadas quando expostas à condições exógenas, liberando esse nutriente para o meio. No caso do Cu, mesmo ocorrendo como elemento traço, esse nutriente está cristalizado na mesóstase do basalto hidrotermalizado, o que facilita sua solubilização no solo. O aumento linear nos teores de K em função do tempo não possui relação com a aplicação do pó de basalto, visto que também ocorreu no tratamento controle.

Quanto ao pH do solo, os valores subiram cerca de 0,3 unidades passados 340 DAA, porém esse efeito não foi verificado após a reaplicação das doses de pó de basalto. Isso mostra que o pó de basalto possui um efeito limitado para indicação de uso como corretivo de acidez do solo. A variação nos valores de pH no solo está relacionada à reação dos silicatos presentes nesse material. O mecanismo de correção da acidez pelos silicatos resulta na formação de SiO_3^{2-} , que reage com a água e libera íons OH^- , elevando assim o pH do solo. No entanto, as mudanças químicas no solo vão depender da concentração de minerais reativos presente nos pós de rocha, da granulometria do material, da dose e do tempo de reação. Nosso estudo mostra que mesmo quando aplicado em um solo ácido, os efeitos são de baixa magnitude.

A aplicação de doses crescentes de pó de basalto também provocou diminuição da acidez potencial do solo e da $\text{CTC}_{\text{pH}7}$, corroborando com os achados de Melo et al. (2012), e Escosteguy e Klamt (1998). Além da reação dos silicatos que elevam o pH do solo, outro fator que pode ter contribuído para a diminuição dos valores de H^+Al e da $\text{CTC}_{\text{pH}7}$ é a possível captação de Al^{3+} pelos argilominerais presentes no pó de basalto hidrotermalizado. Como verificado nas análises mineralógicas da fração argila, há indicação de formação de vermiculita quando aplicado o pó de basalto. Esse argilomineral pode complexar Al^{3+} e conseqüentemente reduzir os valores de H^+Al e da $\text{CTC}_{\text{pH}7}$ do solo. Apesar de ser constatada tendência de redução nos teores de Al^{3+} com a aplicação de pó de basalto (dados não mostrados), o efeito não foi suficiente para proporcionar diferenças significativas entre tratamentos no período avaliado.

5.5.2 Atributos mineralógicos do solo

Os padrões de DRX da fração argila no tratamento controle e no solo que recebeu a maior dose de pó de basalto hidrotermalizado tem uma mineralogia qualitativa similar, não sendo verificadas diferenças de grande magnitude entre os tratamentos. A explicação está relacionada ao efeito de diluição que pode ocorrer considerando a relação solo:remineralizador, e aos teores de argila que ocorrem naturalmente no solo, diminuindo assim, a probabilidade de identificação de mudanças mineralógicas nessa

fração de solo. Ainda, em função da baixa solubilidade do basalto, como observado no Estudo II, ocorre baixa mobilidade em profundidade desse material. Dessa forma, mesmo a avaliação sendo realizada na camada 0-5 cm, que corresponde a um volume de solo mínimo para exploração das raízes das plantas que se desenvolvem em campo nativo, é provável que os efeitos da aplicação do pó de basalto em superfície fiquem restritos aos primeiros centímetros, ao menos durante o período avaliado. No entanto, vale destacar que mesmo com os baixos sinais, a identificação de picos mais intensos referentes à argilominerais 2:1 expansíveis nas amostras que receberam a aplicação de pó de basalto hidrotermalizado é importante do ponto de vista da fertilidade do solo, melhorando assim as propriedades físico-químicas do solo.

5.5.3 Produção de massa seca e exportação de nutrientes pelas plantas

Em relação à produção de pastagem e exportação dos nutrientes P, Ca e Mg pelas plantas, os modelos de regressão foram lineares e positivos somente para as coletas realizadas após a reaplicação das doses de pó de basalto hidrotermalizado. No entanto, os ganhos em produtividade foram pouco expressivos. Gonçalves et al. (2017), avaliando a produção de massa verde e massa seca em campo nativo, em função da aplicação de doses equivalentes a 6 t/ha de pó de basalto e de pó de granodiorito, não verificaram diferenças em relação ao tratamento controle, seis meses após a aplicação. Nossos resultados mostram que no acumulado após 674 DAA, a aplicação de pó de basalto hidrotermalizado proporcionou incremento médio acima de 1 t MS/ha em relação ao tratamento controle, independente da dose utilizada.

Se considerarmos que a aplicação de cada tonelada de pó de basalto hidrotermalizado aporta cerca de 63 kg de Ca, 28,2 kg de Mg, 6,5 kg de K e 2,3 kg de P, e utilizando os resultados obtidos pelo método de extração com ácido cítrico 2% (Estudo II), estima-se que as quantidades solubilizadas sejam na ordem de 15 kg de Ca (24% do total), 14 kg de Mg (49% do total), 1,3 kg de P (56% do total) e 0,13 kg de K (2% do total), por tonelada aplicada. Dessa forma, a necessidade de aplicação de pó de basalto para a produção de 1 t de MS em campo nativo, é de cerca de 0,4 t para suprir as

necessidades de Ca, 0,3 t para suprir Mg, 1,1 t para P e 88 t para K, este último sem aplicabilidade prática. Vale ressaltar que trata-se de uma estimativa, considerando os teores potencialmente disponíveis a partir do pó de basalto, mas desconsiderando o acesso das plantas às reservas minerais do solo, ou outros fatores que possam interferir na maior ou menor disponibilidade de nutrientes.

Deve-se levar em consideração ainda que a remineralização de solos, a partir do uso de pós de rocha, não tem o objetivo substituir os fertilizantes convencionais, mas sim complementar, considerando todas as características detalhadas nesse estudo. Trata-se de um material que aumenta as reservas de nutrientes no solo, sendo que a disponibilidade de nutrientes para as plantas irá ocorrer de acordo com a dissolução dos minerais, o que às vezes não corresponde à escala agrônômica.

5.6 Conclusões

A aplicação de pó de basalto hidrotermalizado no Argissolo sob campo nativo promoveu melhorias nas características químicas e mineralógicas do solo, porém em baixa magnitude. O aumento nos teores de fósforo e cobre disponíveis no solo está associado à dissolução de minerais pouco estáveis. O aumento nos valores de pH e a diminuição da acidez potencial e da capacidade de troca de cátions potencial do solo estão associados à reação dos silicatos presentes no basalto hidrotermalizado.

A mineralogia da fração argila do solo que recebeu a aplicação de pó de basalto foi ligeiramente alterada, presumindo um aumento de argilominerais 2:1 expansíveis do tipo vermiculita. Esse fato reforça a indicação de uso desse material para melhoria das propriedades físico-químicas de solos agrícolas.

O uso de pó de basalto hidrotermalizado em campo nativo aumentou a produção da pastagem, porém em baixa magnitude. No entanto, de acordo com as quantidades de nutrientes exportadas pela pastagem durante o período de estudo, a concentração dos principais nutrientes contidos no pó de basalto é suficiente para suprir total ou parcialmente as necessidades das plantas, sem esgotar as reservas minerais do solo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em geral, o processo aceito para compensar a remoção de nutrientes pelas culturas em solos agrícolas é a aplicação de fertilizantes químicos sintéticos. No entanto, esses podem representar um custo elevado aos agricultores, bem como quando aplicados, podem muitas vezes ser rapidamente lixiviados ou perdidos na água que escoar superficialmente.

Nesse sentido, a busca por fontes alternativas para fertilização de solos agrícolas vem se intensificando, sendo que o termo “Rock for crops” está se difundindo, principalmente, dentro de arranjos produtivos locais. A rochagem com o uso de remineralizadores silicáticos parte do princípio de que sua aplicação poderá aportar, de forma complementar, macro e micronutrientes minerais, na adubação de solos pobres, degradados e/ou sujeitos a agricultura intensiva (RAMOS et al., 2015). Essa técnica funciona também como uma reserva mineral no solo e como um veículo de liberação lenta e gradual de nutrientes, como verificado nesse estudo. Além da natureza multielementar dos remineralizadores, deve-se levar em consideração que a aplicação de pós de rocha na agricultura pode ser interessante por introduzir e formar neocolóides no solo, por exemplo, argilominerais 2:1, que podem melhorar as condições físico-químicas do solo.

Deve-se ser elucidado ainda que a remineralização de solos não têm como objetivo substituir integralmente os fertilizantes convencionais, mas sim complementar, melhorando a fertilidade dos solos agrícolas, considerando-se a escala agrônômica e a exigência das culturas. Além disso, essa técnica pode ser usada no cultivo de produtos orgânicos, considerando as restrições ao uso de fontes sintéticas de nutrientes, mas que permitem a aplicação de pós de rocha como fonte dos mesmos.

Por fim, como destacado por Manning (2015), ainda existem muito poucos ensaios rigorosos publicados envolvendo a aplicação de remineralizadores, principalmente em solos tropicais, onde eles podem ter potencial aumentado. Dessa forma, a indicação técnica ainda carece de avaliação dos efeitos benéficos do uso de remineralizadores a longo prazo, considerando as características geoquímicas e mineralógicas dos pós de rocha, a capacidade de solubilização de nutrientes, as propriedades dos solos a que se destinam os pós de rocha, as carências nutricionais e as necessidades específicas das culturas agrícolas.

7 CONCLUSÃO GERAL

O basalto hidrotermalizado que abriga os geodos de ametista na região de Ametista do Sul, no Rio Grande do Sul, considerado um rejeito pela indústria de mineração após a exploração dos geodos, pode ser usado como remineralizador de solos agrícolas de acordo com as características químicas e mineralógicas verificadas nesse estudo. Esse material atende aos critérios da Instrução Normativa 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) do Brasil, quanto à soma de bases $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O}$ igual ou superior a 9%, teor de K_2O igual ou superior a 1%, e limites máximos de elementos potencialmente tóxicos admitidos. Quanto à composição mineralógica do basalto hidrotermalizado, a identificação de uma quantidade apreciável de argilominerais do tipo 2:1 torna esse material particularmente interessante para uso em solos agrícolas, por promover a melhoria das propriedades físico-químicas do solo.

A caracterização do basalto hidrotermalizado feita a partir de amostras coletadas ao longo do fluxo Veia Alta, que é o principal horizonte produtor de geodos de ametista na região de Ametista do Sul, assegura homogeneidade do material, característica desejável dentro do conceito de uso agrícola. Portanto, a coleta de resíduos ou a mistura de materiais, independente do ponto de coleta nessa zona de exploração de geodos, fornecerá um material uniforme, o que é desejável para uso na agricultura.

Quanto à capacidade de solubilização de íons de interesse agrícola contidos no pó de basalto hidrotermalizado, foi verificado que cálcio, magnésio e fósforo são os elementos mais solubilizados, por estarem presentes em minerais pouco estáveis, enquanto que potássio e sódio, presentes principalmente em feldspatos, são menos solubilizados, mesmo em condições de acidificação do meio. Dessa forma, o pó de basalto hidrotermalizado pode disponibilizar nutrientes às plantas de forma gradual, de acordo com o elemento e com o mineral em que ele se encontra.

Os ensaios a campo mostram que a aplicação de pó de basalto hidrotermalizado não provocou mudanças de grande magnitude nas características químicas e mineralógicas do Argissolo sob campo nativo, mas os efeitos observados são desejáveis dentro do contexto agrícola. As melhorias estão relacionadas principalmente à diminuição dos efeitos da acidez do solo e aumento nos teores de fósforo e cobre disponíveis. Também há indicativos de um ligeiro aumento nas quantidades de vermiculita na fração argila do solo que recebeu a aplicação de pó de basalto.

O aumento na produção de pastagem em campo nativo, em função da aplicação de doses crescentes de pó de basalto hidrotermalizado, é baixo considerando os períodos individuais de avaliação. No entanto, os resultados mostram que no acumulado após 674 dias de experimento, o incremento médio de massa seca de plantas foi superior a 1 t/ha com a aplicação do pó de basalto hidrotermalizado. Considerando a atividade pecuária, isso representa aumento na oferta e na disponibilidade de pastagem. Por fim, de acordo com as quantidades de nutrientes exportadas pela pastagem durante o período de estudo, a concentração dos principais nutrientes contidos no pó de basalto é suficiente para suprir total ou parcialmente as necessidades das plantas, sem esgotar as reservas minerais do solo.

REFERÊNCIAS

ABDEL-SALAM, M. A.; SHAMS, A. S. Feldspar-k fertilization of potato (*Solanum tuberosum* L.) augmented by biofertilizer. **American-Eurasian Journal Agriculture & Environmental Science**, v. 12, p. 694-699, 2012.

ABREU, C. T.; KORCHAGIN, J.; BERGMANN, M.; BORTOLUZZI, E. C. Nutrient desorption from basaltic rock. In: WORLD FERTILIZER CONGRESS OF CIEC, 16, 2014, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2014. p. 183-285.

ALI, A. H.; TAALAB, A. S. Effect of Natural And/or Chemical Potassium Fertilizers on Growth, Bulbs Yield and Some Physical and Chemical Constituents of Onion (*Allium cepa* L.). **Research Journal of Agriculture and Biological Sciences**, v. 4, p. 228-237, 2008.

ALMEIDA, V. V.; JANASI, V. A.; HEAMAN, L. M.; SHAULIS, B. J.; HOLLANDA, M. H. B. M.; RENNE, P. R. Contemporaneous alkaline and tholeiitic magmatism in the Ponta Grossa arch, Parana-Etendeka magmatic province: constraints from U-Pb zircon/baddeleyite and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ phlogopite dating of the Jose Fernandes gabbro and mafic dykes. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 355, p. 55-65, 2017.

ANDA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Principais indicadores do setor de fertilizantes**. 2017. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00>>. Acesso em: 12 jan. 2018.

ANDA, M.; SHAMSHUDDIN, J.; FAUZIAH, C. I. Increasing negative charge and nutrient contents of a highly weathered soil using basalt and rice husk to promote cocoa growth under field conditions. **Soil and Tillage Research**, v. 132, p. 1-11, 2013.

BADR, M. A. Efficiency of K-feldspar Combined with Organic Materials and Silicate Dissolving Bacteria on Tomato Yield. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 12, p. 1191–1198, 2006.

BAGGIO, S. B.; HARTMANN, L. A.; MASSONNE, H. J.; THEYE, T.; ANTUNES, L. M. Silica gossan as a prospective guide for amethyst geode deposits in the Ametista do Sul mining district, Parana volcanic province, Southern Brazil. **Journal Geochemical Exploration**, v. 159, p. 213-226, 2015.

BAKKEN, A. K.; GAUTNEB, H.; MYHR, K. The potential of crushed rocks and mine tailings as slow-releasing K fertilizers assessed by intensive cropping with Italian ryegrass in different soil types. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 47, p. 41–48, 1997.

BAKKEN, A. K.; GAUTNEB, H.; SVEISTRUP, T.; MYHR, K. Crushed rocks and mine tailings applied as K fertilizers on grassland. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, p. 53–57, 2000.

BAKSI, A. K. Parana flood basalt volcanism primarily limited to ~1 Myr beginning at 135 Ma: new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages for rocks from Rio Grande do Sul, and critical evaluation of published radiometric data. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 355, p. 66–77, 2017.

BAMBERG, A. L.; SILVEIRA, C. A. P.; MARTINAZZO, R.; BERGMANN, M.; TONIOLO, J. A.; GRECCO, M. F.; POTES, M. L. Desempenho agrônômico de fontes minerais e orgânicas de nutrientes para as culturas de milho e trigo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013. p. 24-31.

BATISTA, N. T. F.; RAGAGNIN, V. A.; GÖRGEN, C. A.; MARTINS, E.S.; BIZÃO, A. A.; MORAIS, L. F.; HACK, E.; MARQUES, A. L. G.; CARVALHO, R. S.; ASSIS, L. B.; ARRUDA, E. C. Uso de pó de rocha como condicionador de solos e fertilizantes em cultura de cana de açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013, p. 58-64.

BATISTA, N. T. F.; RAGAGNIN, V. A.; HACK, E.; GÖRGEN, A. L.; MARTINS, E ; de S. Atributos químicos de um Latossolo Vermelho Amarelo sob cultivo de soja e sorgo submetido ao uso de basalto moído. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 3, 2017, Assis. **Anais...** Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 2017. p. 241-247.

BERNARDI, A.; MONTE, M.; POLIDORO, J. C.; SOUZA-BARROS, F. Potencial de uso de zeolitas na agropecuária. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 1, 2010, Brasília. **Anais...** Brasília: Embrapa, 2010. p. 191-196.

BOLDRINI, I. I. A Flora dos Campos do Rio Grande do Sul. In: PILLAR, V. P.; MÜLLER, S. C.; CASTILHOS, Z. M. S.; JACQUES, A. V. (Ed.). **Campos Sulinos - Conservação e Uso Sustentável da Biodiversidade**. 2 ed. Brasília: MMA, 2009, p. 63-77.

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

BRANCA, G.; LIPPER, L.; MCCARTHY, N.; JOLEJOLE, M. C. Food security, climate change, and sustainable land management. A review. **Agronomy of Sustainable Development**, v. 33, p. 635-650, 2013.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. 11. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996.

BRASIL. Lei nº 12.890, de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 10 dezembro de 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretária de Defesa Agropecuária. Instrução normativa n. 5 de 10 março de 2016. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 mar. 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília: MAPA/SDA/CGAL, 2014.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification**. 5. ed. London: Mineralogical Society, 1980.

CAMPBELL, N. S. **The Use of Rock dust and Composted Materials as Soil Fertility Amendments**. 2009. 102f. Tese (Doutorado em Química) - University of Glasgow, Glasgow, 2009.

CARVALHO, A. M. X.; DELIBERALI, D. C.; COSTA, M. D.; CARDOSO, I. M. Plantas, micorrizas e microbiota do solo na disponibilização de nutrientes de pós de rocha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013. p. 13-23.

CGA – CHINA GREEN AGRICULTURE INC. **Markets**. 2014. Disponível em: <www.cgagri.com/markets/markets2.html>. Acesso em: 29 ago. 2015.

CLIMA-DATE – **Climograma Soledade 2017**. Disponível em: <<https://pt.climate-data.org/location/37416/>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

CNA – CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. **Sistema CNA**. 2014. Disponível em: <<http://www.canaldoprodutor.com.br/sobre-sistema-cna/sistema-cna>>. Acesso em: 30 jul. 2015.

CROIVISIER, J. L. Technique d'induration superficielle pour la réalisation de lames minces dans les matériaux poreux. **Cahiers ORSTOM. série Pédologie**, v. 17, n. 3, p. 229-231, 1979.

CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Geodiversidade**. 2006. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/media/geodiversidade.pdf>>. Acesso em: 9 fev. 2015.

CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Geodiversidade do RS**. 2010 Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/media/Geodiversidade_RS.pdf>. Acesso em: 9 fev. 2015.

CQFS (COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO) – RS/SC. **Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: SBCS, 2004.

DATTA, S. C.; SINGHAL, S. K.; MANDAL, D. Development of resin disc soil testing in rice crop in relation to kinetics of nutrient adsorption on resin. **Communications Soil Science and Plant Analysis**. v. 43, n. 8, p. 1109–1120, 2012.

DUARTE, L. C.; HARTMANN, L. A.; RONCHI, L. H.; BERNER, Z.; THEYE, T.; MASSONNE, H. J. Stable isotope and mineralogical investigation of the genesis of amethyst geodes in the Los Catalanes gemological district, Uruguay, southernmost Parana volcanic province. **Mineralium Deposita**, v. 46, p. 239-255, 2011.

DUARTE, L. C.; HARTMANN, L. A.; VASCONCELOS, M. A. Z.; MEDEIROS, J. T. N.; THEYE, T. Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic-Province. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 184, n.3-4, p. 427–436, 2009.

DUARTE, I. V.; KORNDORFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; SANTOS, D. S. Rochagem como o fonolito para cana planta. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013. p. 292-300.

DUDOIGNON, P.; MEUNIER, A.; BEAUFORT, D.; GACHON, A.; BUIGUES, D. Hydrothermal alteration at Mururoa Atoll (French Polynesia). **Chemical Geology**, v. 76, n. 3-4, p. 385-401, 1989.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2013.

ESCOSTEGUY, P.A.V.; KLANT, E. Basalto moído como fonte de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, n. 3, p. 11-20, 1998.

FAO – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. **Current world fertilizer trends and outlook to 2015**. 2014. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-av252e.pdf>>. Acesso em: 22 ago. 2015.

FAO – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. **Guideline to control water pollution from agriculture in China**. 2013. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/i3536e/i3536e.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2015.

FAO – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. **Perspectivas agrícolas 2015-2024**. 2015. 21 ed. Paris: OECD Publishing, 2017. p. 142. Disponível em: <http://www.keepeek.com/Digital-Asset-Management/oecd/agriculture-and-food/oecd-fao-agricultural-outlook-2017-2026_agr_outlook-2017-en#page4>. Acesso em: 7 jan. 2017.

FLINT, A. L.; FLINT, L. E. Particle density. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 4 – physical methods**. Madison: American Society of America, 2002. p. 229-240.

FLORISBAL, L. M.; GOMES, M. E. B.; MEXIAS, A. S. Avaliação das perdas e ganhos de elementos químicos no processo de alteração hidrotermal de basaltos da formação Serra Geral, região do Alto Uruguai. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA. 15., 2005, Gramado. **Anais...** Gramado: Simpósio Brasileiro de Metalogenia, 2005. CD-ROM.

FRANÇA, S. C. A.; SILVA, A. de A. S. da; RONCONI, C. M. M. Estudo da cinética de liberação de potássio contido no flogopitito da Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013. p. 200-211.

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

GADOIS, C.; SKORINA, T.; ALLANORE, A. A new K-release material from k-bearing silicates. In: WORLD FERTILIZER CONGRESS OF CIEC, 16, 2014, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2014. p. 112-113.

GAUTNEB, H.; BAKKEN, A. K. Crushed rocks, minerals and mine tailings as sources of potassium in agriculture. **Geological Survey of Norway Bulletin**, v. 427, p. 119–122, 1995.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Methods of Soil Analysis. In: KLUTE, A. **Particle Size Analysis**, 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 383–411.

GILG, H. A.; KRÜGER, Y.; TAUBALD, H.; VAN DER KERKHOF, A. M.; FRENZ, M.; MORTEANI, G. Mineralisation of amethyst-bearing geodes in Ametista do Sul (Brazil) from low-temperature sedimentary brines: evidence from monophasic liquid inclusions and stable isotopes. **Mineralium Deposita**, v. 49, n. 8, p. 861-877, 2014.

GILG, H. A.; MORTEANI, G.; KOSTITSYN, Y.; PREINFALK, C.; GATTER, I.; STRIEDER, A. J. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. **Mineralium Deposita**, v. 38, n. 8, p. 1009–1025, 2003.

GILMAN, G. P. The effect of crushed basalt scoria on the cation exchange properties of a highly weathered soil. **Soil Science Society of America**, v. 44, p. 465-468, 1980.

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

GILMAN, G. P.; BURKETT, D. C.; COVENTRY, R. J. Amending highly weathered soils with finely ground basalt rock. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 987-1001, 2002.

GLIESSMAN, S. R. **Agroecologia**: Processos ecológicos em agricultura sustentável. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2001.

GOLDISH, S. S. A study in rock-weathering. **The Journal of Geology**, v. 48, n. 1, p. 17-58, 1938.

GONÇALVES, G. K.; DAMBROS, E.; POZZEBON, N. J.; GUEDES, K. dos S.; BARONI, F.; CALEFFI, H. V.; AGUER, J. L. T.; MENEZES, L. de M.; JACOBSEN, F.L. Melhoramento do campo nativo com a utilização da rochagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 3, 2017, Assis. **Anais...** Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 2017. p. 275-279.

GRECCO, M. F.; BAMBERG, A.L.; POTES, M.L.; LOUZADA, R.; SILVEIRA, C. A. P.; MARTINAZZO, R.; BERGMANN, M. Efeito de rochas moídas e torta de tungue sobre a concentração e acumulação de nutrientes na parte aérea de plantas de milho (*Zea mays*) In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013. p. 101-108.

GUELFY-SILVA, D. R.; MARCHI, G.; SPEHAR, C. R.; GUILHERME, L. R. G.; FAQUIN, V. Agronomic efficiency of potassium fertilization in lettuce fertilized with alternative nutrient sources. **Revista Ciência Agronômica**, v. 44, n. 2, p. 267–277, 2013.

HANISCH, A. L.; FONSECA, J. A. da; BALBINOT JUNIOR, A. A.; SPAGNOLO, E. Efeito de pó de basalto no solo e em culturas anuais durante quatro safras, em sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, v. 3, n. 2, p. 100-107, 2013.

HARLEY, A. D.; GILKES, R. J. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, n. 1, p. 11-36, 2000.

HARTMANN, L. A.; BAGGIO, S. B. **Metallogeny and Mineral Exploration in the Serra Geral Group**. 1. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2014.

HARTMANN, L. A.; DUARTE, L. C.; MASSONNE, H. J.; MICHELIN, C.; ROSENSTENGEL, L. M.; BERGMANN, M.; THEYE, T.; PERTILLE, J.; ARENA, K. R.; DUARTE, S. K.; PINTO, V. M.; BARBOZA, E. G.; ROSA, M. L. C. C.; WILDNER, W. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdalae and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. **International Geology Review**, v. 54, n.1, p. 1–14, 2012.

HARTMANN, L. A.; MEDEIROS, J. T. N.; BAGGIO, S. B.; ANTUNES, L. M. Controls on prolate and oblate geode geometries in the Veia Alta basalt flow, largest world producer of amethyst, Parana volcanic province, Brazil. **Ore Geology Review**, v. 66, p. 243-251, 2015.

HARTMANN, L. A.; PERTILLE, J.; DUARTE, L. C. Giant-geode endowment of tumuli in the Veia Alta flow, Ametista do Sul. **Journal of South America Earth Sciences**, v. 77, p. 51-57, 2017.

HINSINGER, P. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. **Advances in Agronomy**, v. 64, p. 225–265, 1998.

HINSINGER, P.; BARROS, O. N. F.; BENEDETTI, M. F.; NOACK, Y.; CALLOT, G. Plant-induced weathering of a basaltic rock: experimental evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 1, p. 137-152, 2001.

HINSINGER, P.; GILKES, R. J. Root-induced dissolution of phosphate rock in the rhizosphere of lupins grown in alkaline soil. **Australian Journal of Soil Research**, v. 33, n. 3, p. 477–489, 1995.

HINSINGER, P.; JAILLARD, B.; DUFREY, J. E. Rapid weathering of trioctahedral mica by the roots of Ryegrass. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, p. 977-982, 1992.

HINSINGER, P.; BOLLAND, M.; GILKES, R. J. Silicate rock powder: effect on selected chemical properties of a range of soils from Western Australia and on plant growth as assessed in a glasshouse experiment. **Fertilizer Research**, v. 45, p. 69–79, 1996.

HELLAL, F. A.; ABD EL-HADY, M.; RAGAB, A. Influence of organic amendments on nutrient availability and uptake by faba bean plants fertilized by rock phosphate and feldspar. **American-Eurasian Journal Agriculture & Environmental Science**, v. 6, n. 3, p. 271–279, 2009.

HELLAL, F.A.; EL-SAYED, S.; ZEWAINY, R. M. Effects of natural potassium source enriched with compost on nutrient uptake and yield of sugar beet grown in newly reclaimed soils. **Middel East Journal of Agriculture Research**, v. 2, n. 3, p. 101–107, 2013.

IFA – INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY. **Fertilizer producers**. 2013. Disponível em: <<https://www.fertilizer.org/>>. Acesso em: 23 jul. 2015.

IFA – INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY. **Phosphorus production**. 2014. Disponível em: <<https://www.fertilizer.org/>>. Acesso em: 23 jul. 2015.

IPNI – INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE. **Expansão da agricultura**. 2014. Disponível em: <<http://brasil.ipni.net/>>. Acesso em: 23 jul. 2015.

JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere – A critical review. **Plant and Soil**, v. 205, n. 1, p. 25-44, 1998.

LABIB, B. F.; GHABOUR, T. K.; RAHIM, I. S.; WAHBA, M. M. Effect of potassium bearing rock on the growth and quality of potato crop (*Solanum tuberosum*). **International Journal of Research in Management**, v. 2, n. 2, p. 108–119, 2012.

LAL, R. Soil carbon dynamics in cropland and rangeland. **Environmental Pollution**, v. 116, p. 353-362. 2002.

LANSON, B. Decomposition of X-ray diffraction patterns (profile fitting): A convenient way to study clay minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 45, n. 2, p. 132-146, 1997.

LANSON, B.; BESSON, G. Characterization of the end of smectite-to-illite transformation: decomposition of x-ray patterns. **Clays and Clay Minerals**, v. 40, n. 1, p. 40-52, 1992.

LE BAS, M. J.; LEMAITRE, R. W.; STRECKEISEN, A.; ZANETTIN, B. A chemical classification of volcanic-rocks based on the total alkali silica diagram. **Journal of Petrology**, v. 27, n. 3, p. 745-750, 1986.

LEITE, A. A. S.; OLIVEIRA, M. A.; ALVES, C. A. L.; GABOS, M. B.; MARTINS, E. S.; ANGELICA, R. S. K-silicate agrominerals from the ultrapotassic rocks of the Brazilian Cerrado. In: PROCEEDINGS OF THE 16th WORLD FERTILIZER CONGRESS OF CIEC, 1., 2014. **Anais...** Rio de Janeiro: CIEC, 2014. p173-175.

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

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

LI, M. G.; SHINANO, T.; TADANO, T. Distribution of exudates of exudates of lupinrotos in the rizosphere under phosphorus deficient conditions. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 43, p. 237-245, 1997.

LIAN, B.; WANG, B.; PAN, M.; LIU, C.; TENG, H. H. Microbial release of potassium from K-bearing minerals by thermophilic fungus *Aspergillus fumigatus*. **Geochemica et Cosmochemica Acta**, v. 72, n. 1, p. 87-98, 2008.

LOPES-ASSAD, M. L.; ROSA, M. M.; ERLER, G.; CECCATO-ANTONINI, S. R. Solubilização de pó-de-rocha por *Aspergillus níger*. **Espaço & Geografia**, v. 9, n. 1, p. 1-17, 2006.

LOPES, O. M. M.; CARRILHO, E. N. V. M.; LOPES-ASSAD, M. L. R. C. Effect of rock powder and vinasse on two types of soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 5, p. 1547-1557, 2014.

MANNING, D. A. C. How will minerals feed the world in 2050? **Proceedings of the Geologist's Association**, v. 126, n. 1, 2015.

MANNING, D. A. C. Mineral sources of potassium for plant nutrition. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 30, p. 281-294, 2010.

MANNING, D. A. C.; BAPTISTA, J. Microbial interactions with feldspars – a catalyst for nutriend release. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 3, 2016, Pelotas. **Anais...** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2016. p. 144-150.

MANNING, D. A. C.; BAPTISTA, J.; LIMON, M. S.; BRANDT, K. Testing the ability of plants to access potassium from framework silicate minerals. **Science of The Total Environment**, v. 574, n. 1, p. 476-481, 2017.

MANNING, D. A. C.; RENFORTH, P.; LOPEZ-CAPEL, E.; ROBERTSON, S.; GHAZIREH, N. Carbonate precipitation in artificial soils produced from basaltic quarry fines and composts: An opportunity for passive carbon sequestration. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 309-317, 2013.

MARKOSKI, P. R. **Avaliação de imagens do sensor ASTER para caracterização e mapeamento de rejeitos de garimpos de ametistas**. 2006. 70f. Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto). Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

MARTINS, E.S.; RESENDE, A. V.; OLIVEIRA, C. G.; NETO, A. E. F. Agrominerais para o Brasil. In: FERNANDES, F. R.; CASTILHOS, Z. C. **Materiais silicáticos como fontes regionais de nutrientes e condicionadores de solo**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 89-104.

MATHIEU, C.; PIELTAIN, F. **Analyse physique des sols: Méthodes choisies**. 1. Paris: Lavoisier Tec & Doc, 1998.

MELO, V. F.; UCHOA, S. C. P.; DIAS, F. de O.; BARBOSA, G. F. Doses de basalto nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo Distrófico da Savana de Roraima. **Acta Amazônica**, v. 42, n. 4, p. 471-476, 2012.

MEUNIER, A.; INQUE, A.; BEAUFORT, D. Chemiographic analysis of trioctahedral smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu Caldera, Japan. **Clays and Clay Minerals**, v. 39, n. 4, p. 409-415, 1991.

MEUNIER, A.; FORMOSO, M. L. L.; PATRIER, P.; CHIES, J. O. Altération hydrothermale de roches volcaniques liées à la gênese dês améthystes - Bassin du Paraná - sud du Brésil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 2, n. 2, p. 127-142, 1988.

MISHRA, P. **Consumption of chemical fertilizers in India (1975-2012)**. 2013. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/itsprasun/fertilizer-comption-1975-2012>>. Acesso em: 8 fev. 2016.

MOHAMMED, S. O.; BRANDT, K.; GRAY, N. D.; WHITE, M. L.; MANNING, D. A. C. Comparison of silicate minerals as sources of K for plant nutrition in sandy soil. **European Journal of Soil Science** v. 65, p. 653-662, 2014.

MONTE, M.; BERNARDO, A.; PAIVA, P.; SOUZA-BARROS, F. Caracterização e propriedade de liberação lenta de nutrientes de um concentrado zeolítico brasileiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 1, 2010, Brasília. **Anais...** Brasília: Embrapa, 2010. p. 121-127.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, n. 1, p. 31-36, 1962.

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

OLIVEIRA, M. I. L.; MARTINS, E. S.; GABOS, M. B.; BRAGA, F. C. S.; ALMEIDA, J. P.; LEITE, A. A. S. Performance of K silicate agrominerals for corn crop. In: WORLD FERTILIZER CONGRESS OF CIEC, 16, 2014, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2014. p. 158-159.

PATRIER, P.; PAPAPANAGIOTOU, P.; BEAUFORT, D.; TRINEAU, M.; BRIL, H.; ROAS, J. Role of permeability versus temperature in the distribution of the clay fraction in the Chipilapa geothermal system, El Salvador, Central America. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 72, n. 1-2, p. 101-120, 1996.

PEATE, D. W.; HAWKESWORTH, C. J.; MANTOVANI, M. M. S.; ROGERS, N. W.; TURNER, S. P. Petrogenesis and stratigraphy of the high-Ti/Y Urubici magma type in the Parana flood basalt province and implications for the nature of 'Dupal'-type mantle in the South Atlantic region. **Journal Petrology**, v. 40, p. 451-473, 1999.

PINTO, V. M.; HARTMANN, L. A. Flow-by-flow chemical stratigraphy and evolution of thirteen Serra Geral Group basalt flows from Vista Alegre, Southern most Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 83, n. 2, p. 425-440, 2011.

PROUST, D.; FONTAINE, C. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná Basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. **Geological Magazine**, v. 144, n. 1, p. 53-65, 2007a.

PROUST, D.; FONTAINE, C. Amethyst geodes in the basaltic flow from Triz quarry at Ametista do Sul (Rio Grande do Sul, Brazil): magmatic source of silica for the amethyst crystallizations. **Geological Magazine**, v. 144, n. 4, p. 731-740, 2007b.

RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. 1. ed. Campinas: Fundação Cargill, 1987.

RAMEZANIAN, A.; DAHLIN, A. S.; CAMPBELL, C. D.; HILLIER, S.; MANNERSTEDT-FOGELFORS, B.; ÖBORN, I. Addition of a volcanic rockdust to soils has no observable effects on plant yield and nutrient status or on soil microbial activity. **Plant and Soil**, v. 367 n. 1-2, p. 419-436, 2013.

RAMOS, C. G.; OLIVEIRA, M. L. S.; MELLO, A. G. de.; NUNES, J. M. G.; RODRIGUES, C. O.; KAUTZMANN, R. M. Caracterização de um resíduo da mineração de rocha vulcânica ácida e avaliação do seu potencial de liberação de nutrientes para rochagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013. p. 220-229.

RAMOS, C. G.; QUEROL, X.; OLIVEIRA, M. L. S.; PIRES, K.; KAUTZMANN, R. M.; OLIVEIRA, L. F. S. A preliminary evaluation of volcanic rock powder for application in agriculture as soil a remineralizer. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 371-380, 2015.

REIFENBERG, A.; BUCKWOLD, S. J. The release of silica from soil by the orthophosphate anion. **The Journal of Soil Science**, v. 5, n.1, p.105-117, 1954.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F. **Pedologia**: Bases para distinção de ambientes. 5. ed. Lavras: UFL, 2007.

RESENDE, A. V.; MACHADO, C. T. T.; MARTINS, E. S.; SENA, M. C.; NASCIMENTO, M. T.; SILVA, L. C. R.; LINHARES, N. W. Rochas como fontes de potássio e outros nutrientes para culturas anuais. **Espaço & Geografia**, v. 9, n. 1, p. 135-161, 2006.

RIBEIRO, L. S.; SANTOS, A. R. dos; SOUZA, L. F. S.; SOUZA, J. S. Rochas silicáticas portadoras de potássio como fonte de nutriente para as plantas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 891-897, 2010.

RIGHI, D.; TERRIBILE, F.; PETIT, S. Low-charge to high-charge beidellite conversion in a Vertisol from South Italy. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 4, p. 495–502, 1995.

ROSENSTENGEL, L. M.; HARTMANN, L. A. Geochemical stratigraphy of lavas and fault-block structures in the Ametista do Sul geode mining district, Paraná volcanic province, Southern Brazil. **Ore Geology Reviews**, v. 48, n. 1, p. 332-348, 2012.

SCOPEL, R. M. **Estudo dos derrames basálticos portadores de ametista da região de Ametista do Sul, RS – Brasil. Alteração pós-magmática**. 1997. 222f. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

SCOPEL, R. M.; GOMES, M. E. B. G.; FORMOSO, M. L. L.; PROUST, D. Derrames portadores de ametistas na região de Frederico Westphalen – Iraí – Planalto - Ametista do Sul, RS - Brasil. In: ACTAS DEL II CONGRESO URUGUAIO DE GEOLOGIA, 2, 1998, Punta del Leste. **Anais...** Punta del Leste, p. 243–252, 1998.

SCHNUG, E.; HANEKLAUS, S. Tomorrow's challenges for fertilizers and fertilization. In: WORLD FERTILIZER CONGRESS OF CIEC, 16, 2014, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, p. 17-19, 2014.

SHAMSHUDIN, J.; ANDA, M. Enhancing the productivity of Ultisols and Oxisols in Malaysia using basalt and/or compost. **Pedologist**, v. 55, n. 3, p. 382–391, 2012.

SHOEMAKER, H. E.; MACLEAN, E. O.; PRATT, P. F. Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 25, n. 4, p. 274–277, 1961.

SILVA, A. de A. S. da.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. da.; FRANÇA, S. C. A.; RONCONI, C. M. Modeling controlled potassium release from phlogopite in solution: exploring the viability of using crushed phlogopite rock as an alternative potassium source in Brazilian soil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 8, p. 1366-1372, 2013.

SILVA, D. R. G.; MARCHI, G.; SPEHAR, C. R.; GUILHERME, L. R. G.; REIN, T. A.; SOARES, D. A.; AVILA, F. W. Characterization and nutrient release from silicate rocks and influence on chemical changes in soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 3, p. 951-962, 2012.

SILVA, L. D. P. da.; AZEVEDO, A. C.; FILHO, R. A. Ação de microorganismos em pó-de-basalto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013. p. 43-50.

SONG, S. K.; HUANG, P. M. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, n. 2, p. 383-390, 1988.

SORATTO, R. P.; CRUSCIOL, A. C. Eficiência residual de rocha fonolito moída nas sucessões de culturas soja-trigo e milho-milheto-soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013. p. 312-320.

SOUZA, F. P.; MARCHÃO, R. L.; MARTINS, E. S.; KHRAL, L. L.; RIBEIRO, G. S.; SANTOS, L. F.; HURTADO, S. M. C. Efeito da aplicação do pó de rocha na recuperação de uma pastagem cultivada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013. p. 275-281.

STILLINGS, L. L.; BRANTLEY, S. L. Feldspar dissolution at 25 °C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 8, p. 1483–1496, 1995.

STRECK, E. V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C.; SCHNEIDER, P.; GIASSON, E.; PINTO L. F. S. **Solos do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, Emater/RS, 2008.

STÖCKER, C. M.; MONTEIRO, A. B.; RIBEIRO, P. L.; GIACOMINI, S. J.; MARTINAZZO, R.; SILVEIRA, C. A. P.; BAMBERG, A. L. Efeito do xisto retornado em atributos químicos do solo. Parte II – Atributos de Fertilidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 3, 2017, Assis. **Anais...** Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 2017. p. 255-261.

SUPANJANI, H. H. S.; JUNG, J. S.; LEE, K. D. Rock phosphate-potassium and rocksolubilising bacteria as alternative, sustainable fertilisers. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 26, n. 4, p. 233–240, 2006.

SUZUKI, Y.; MATSUBARA, T.; HOSHINO, M. Breakdown of mineral grains by earthworms and beetle larvae. **Geoderma**, v. 112, p. 131-142.

TEDESCO, M. J.; GIANCELO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre UFRGS, 1995. (Boletim Técnico, 5).

THEODORO, S. H. Normatização do uso dos remineralizadores: limitações e perspectivas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2, 2013, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: UFV, 2013. p. 379-387.

THEODORO, S. H.; LEONARDOS, O. H. The use of rocks to improve family agriculture in Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 78, p. 721–730, 2006.

THEODORO, S. H.; LEONARDOS, O. H.; ALMEIDA, E. Mecanismos para disponibilização de nutrientes minerais a partir de processos biológicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 1., 2010, Brasília. **Anais...** Brasília: Embrapa, 2010. p. 173-181.

THIEDE, D. S.; VASCONCELOS, P. M. Paraná flood basalts: rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results. **Geology**, v. 38, n. 8, p. 747– 750, 2010.

USDA – U. S. DEPARTAMENT OF AGRICULTURE. **Farm economy**. 2014. Disponível em: <<https://www.ers.usda.gov/topics/farm-economy/land-use,-land-value-tenure.aspx>>. Acesso em: 3 dez. 2015.

VAN STRAATEN, P. Farming with rocks and minerals: challenge and opportunities. **Anais da Academia Brasileira de Ciência**, v. 78, n. 4, p. 731-747, 2006.

VITOUSEK, P. M. Nutrient imbalances in agricultural development. **Science**, v. 324, p. 1519-1520, 2009.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjarref method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, n. 1, p. 29-38, 1934.

WHITE, P. J. Recycling Phosphorus for european agriculture. In: WORLD FERTILIZER CONGRESS OF CIEC, 16, 2014, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, p. 42-45, 2014.

WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates in the laboratory and field? **Chemical Geology**, v. 202, n. 3-4, p. 479-506, 2003.

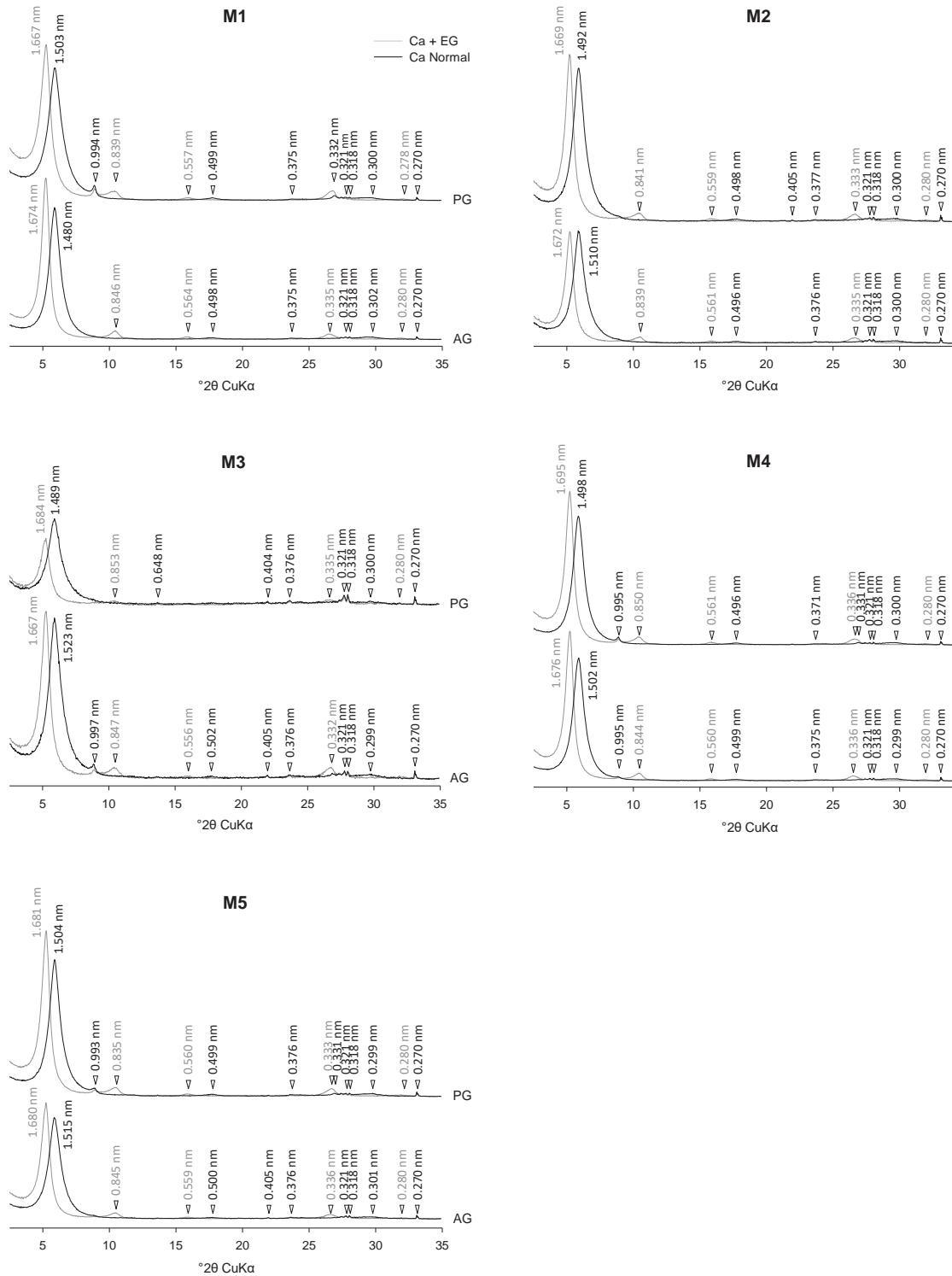
ZALÁN, P. V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; MARQUES, A.; ASTOLFI, M. A. M.; VIEIRA, I. S.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. Bacia do Paraná. In: RAJA GABAGLIA, G. P.; MILANI, E. J. **Origem e evolução das bacias sedimentares**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1990. p. 135-164.

APÊNDICES

Apêndice I

Apêndice I

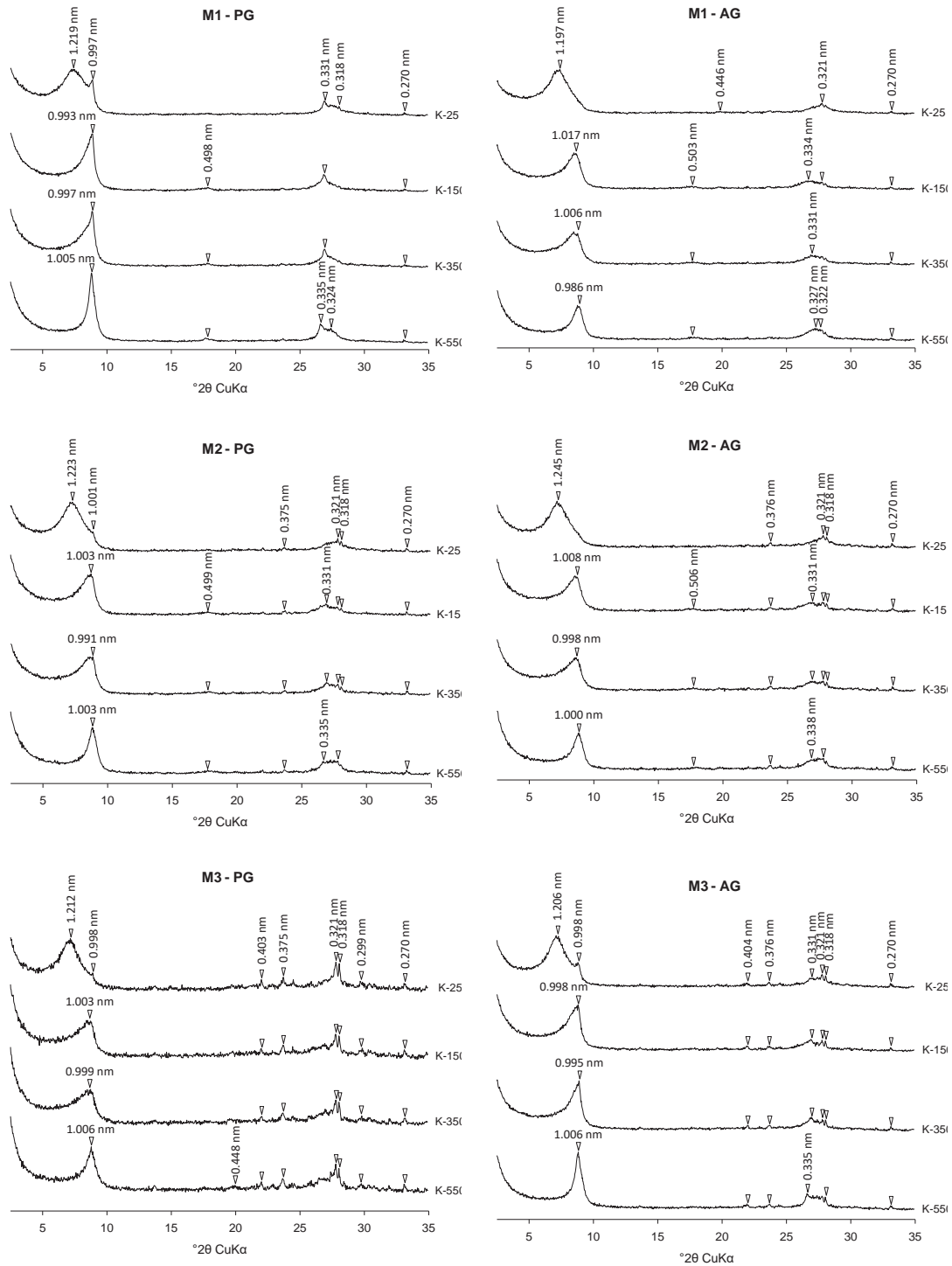
Padrões de difração de raios-X da subfração F3 (< 2 µm) saturada com Ca, em amostras secas à temperatura ambiente (Ca Normal), e após solvatação com etilenoglicol (Ca + EG). Argila obtida a partir de amostras de basalto hidrotermalizado, coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017



Apêndice II

Padrões de difração de raios-X da subfração F3 (< 2 μm) saturada com K, em amostras secas à temperatura ambiente (K-25), e após aquecimento a 150 °C (K-150), 350 °C (K-350) e 550 °C (K-550). Argila obtida a partir de amostras de basalto hidrotermalizado, coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017

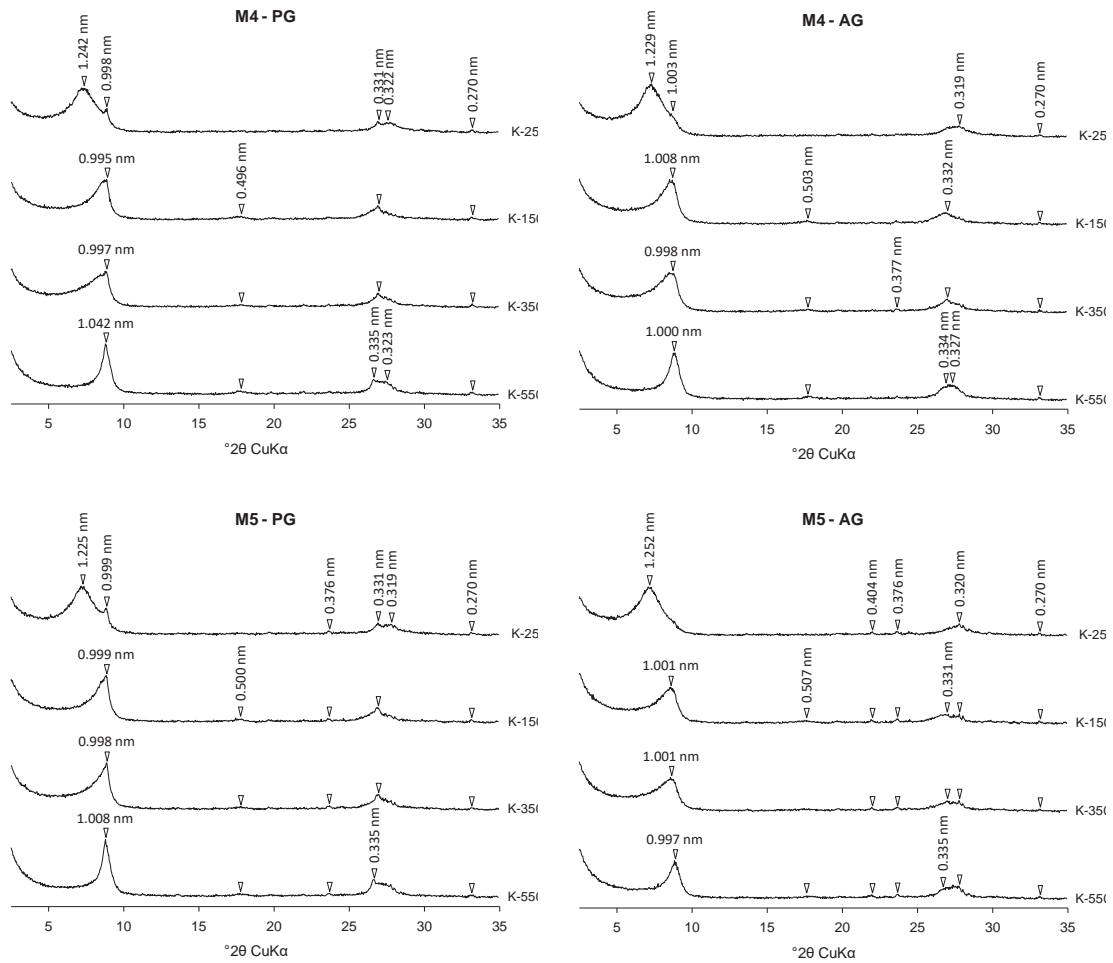
(Continua)



Apêndice II

Padrões de difração de raios-X da subfração F3 (< 2 µm) saturada com K em amostras secas à temperatura ambiente (K-25), e após aquecimento a 150 °C (K-150), 350 °C (K-350) e 550 °C (K-550). Argila obtida a partir de amostras de basalto hidrotermalizado, coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo de ametista (AG). Passo Fundo - 2017

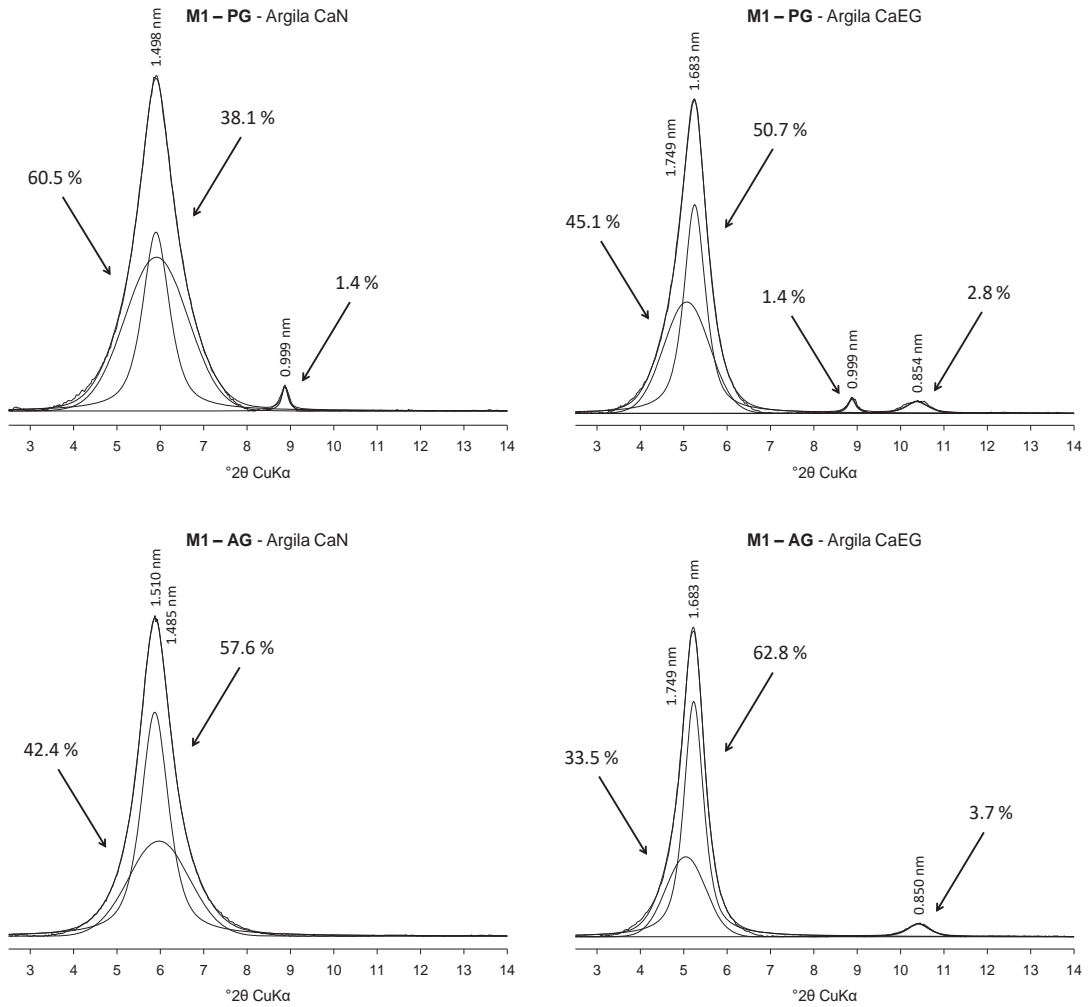
(Conclusão)



Apêndice III

Decomposição da reflexão d_{001} para argilas saturadas com Ca, secas à temperatura ambiente (CaN) e após solvatação com etilenoglicol (CaEG). Argila obtida a partir de amostras de basalto hidrotermalizado, coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo (AG). Passo Fundo - 2017

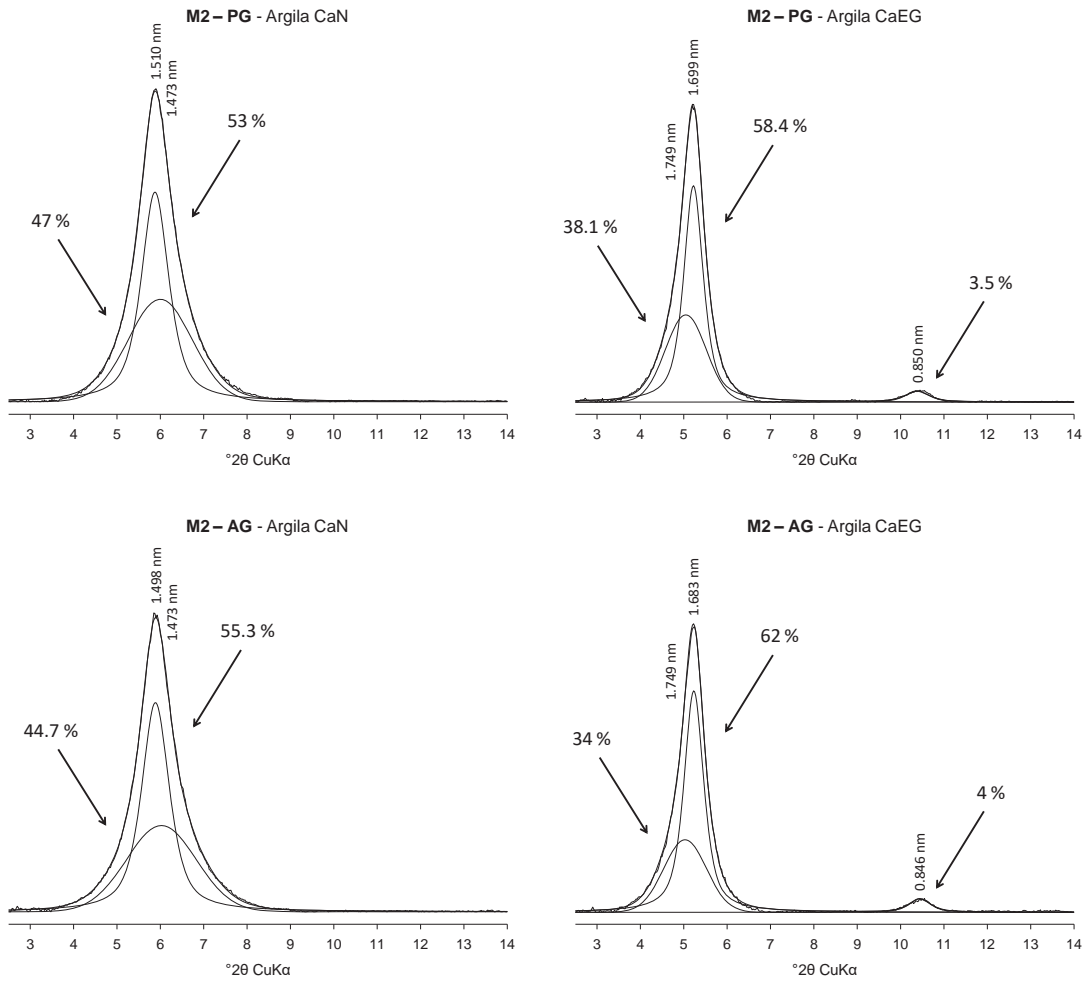
(Continua)



Apêndice III

Decomposição da reflexão d_{001} para argilas saturadas com Ca, secas à temperatura ambiente (CaN) e após solvatação com etilenoglicol (CaEG). Argila obtida a partir de amostras de basalto hidrotermalizado, coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo (AG). Passo Fundo – 2017

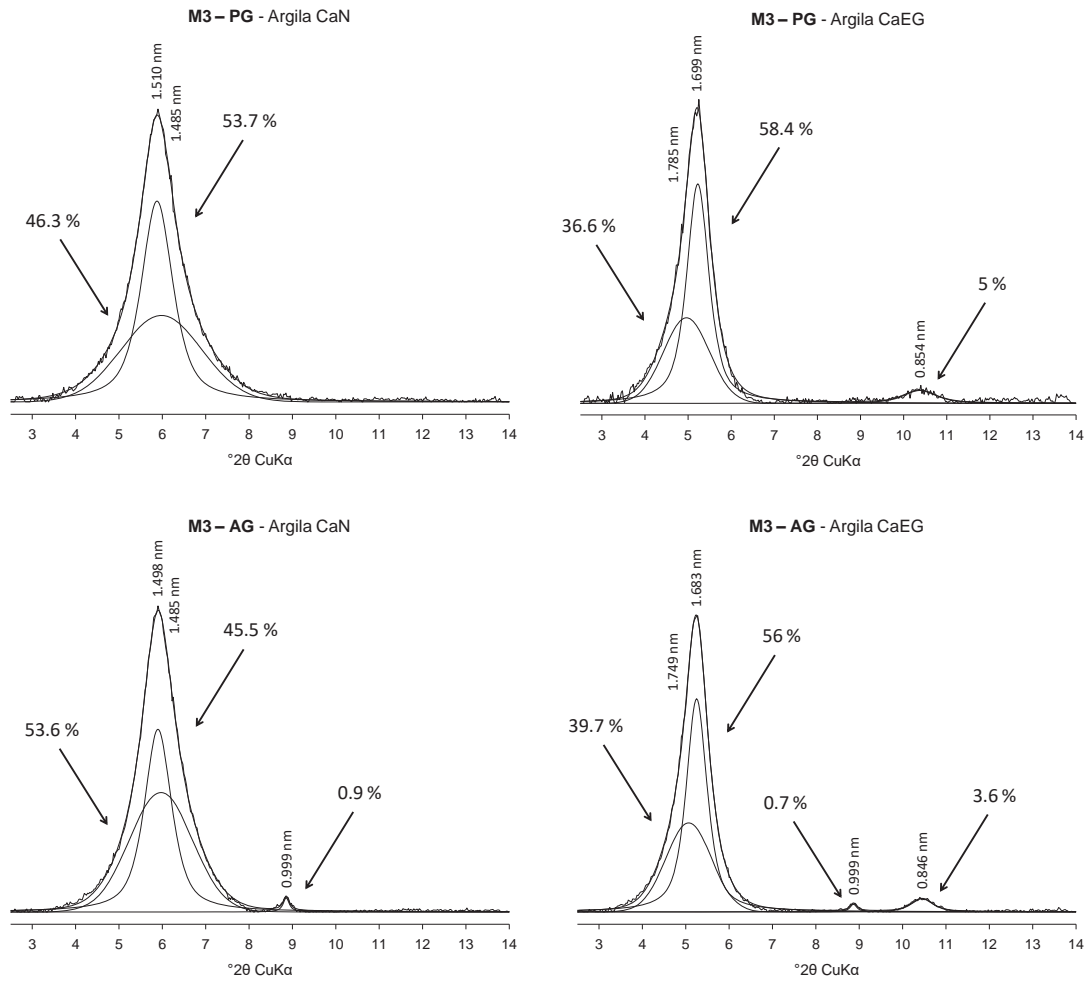
(Continuação)



Apêndice III

Decomposição da reflexão d_{001} para argilas saturadas com Ca, secas à temperatura ambiente (CaN) e após solvatação com etilenoglicol (CaEG). Argila obtida a partir de amostras de basalto hidrotermalizado, coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo (AG). Passo Fundo – 2017

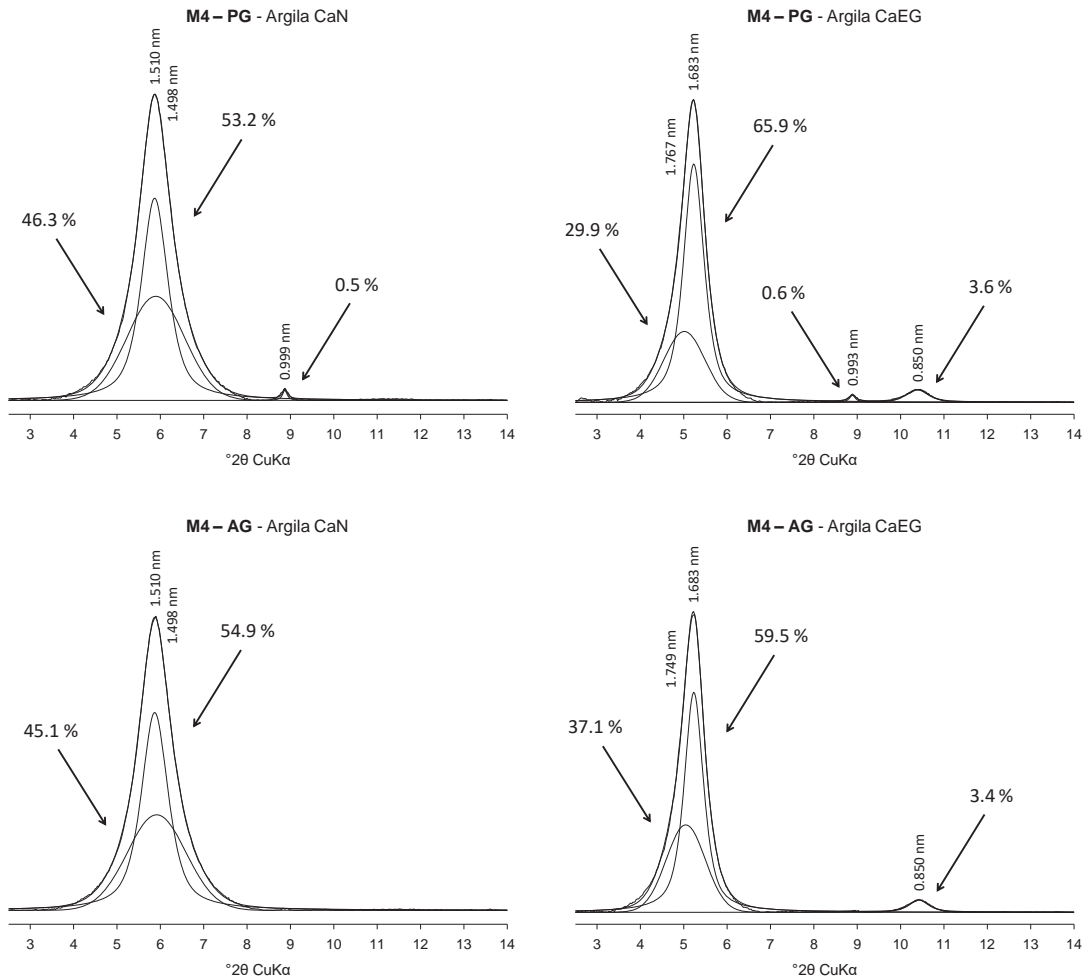
(Continuação)



Apêndice III

Decomposição da reflexão d_{001} para argilas saturadas com Ca, secas à temperatura ambiente (CaN) e após solvatação com etilenoglicol (CaEG). Argila obtida a partir de amostras de basalto hidrotermalizado, coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo (AG). Passo Fundo – 2017

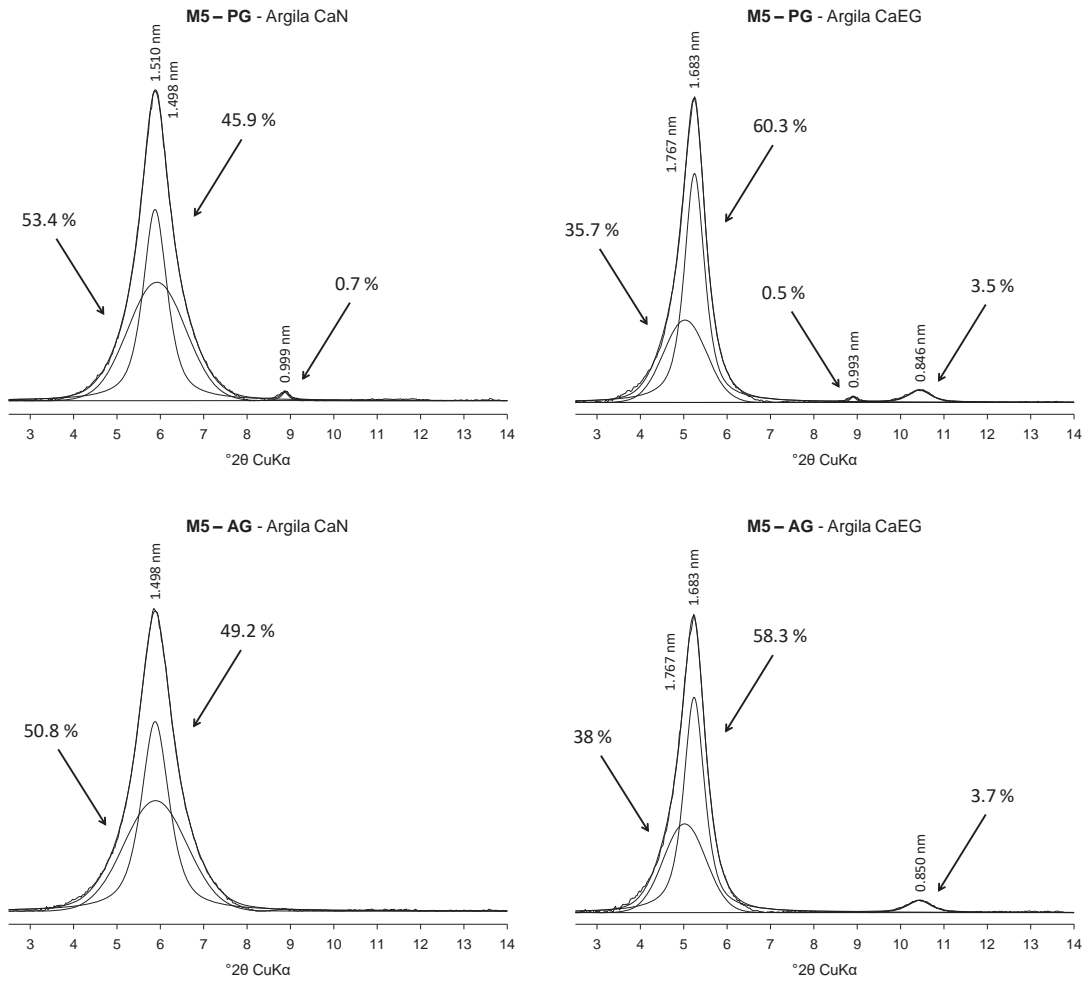
(Continuação)



Apêndice III

Decomposição da reflexão d_{001} para argilas saturadas com Ca, secas à temperatura ambiente (CaN) e após solvatação com etilenoglicol (CaEG). Argila obtida a partir de amostras de basalto hidrotermalizado, coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo (PG) e afastado do geodo (AG). Passo Fundo - 2017

(Conclusão)



Apêndice IV

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) de amostras de pó de basalto hidrotermalizado (fração < 3 mm) obtidas após moagem de rochas coletadas em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo e afastado do geodo de ametista. Passo Fundo - 2017

Óxidos	Pó de basalto (fração < 3 mm)					
	M1	M2	M3	M4	M5	Média
Próximo ao geodo						
----- % -----						
SiO ₂	47,19 ±1,24	46,89 ±0,20	46,39 ±0,83	47,65 ±0,19	46,94 ±0,49	47,01 ±0,46
Al ₂ O ₃	15,18 ±0,13	15,50 ±0,08	15,56 ±0,06	15,53 ±0,04	15,20 ±0,02	15,39 ±0,19
Fe ₂ O ₃	13,88 ±0,35	14,18 ±0,10	14,06 ±0,15	14,96 ±0,29	14,99 ±0,06	14,41 ±0,52
CaO	7,58 ±0,37	7,94 ±0,06	8,60 ±0,21	7,83 ±0,12	7,04 ±0,13	7,80 ±0,57
MgO	5,50 ±0,65	5,40 ±0,17	6,27 ±0,40	4,77 ±0,32	5,37 ±0,12	5,46 ±0,54
TiO ₂	3,40 ±0,13	3,58 ±0,05	3,56 ±0,08	3,01 ±0,06	3,23 ±0,02	3,35 ±0,24
Na ₂ O	3,73 ±1,52	3,33 ±0,21	2,83 ±0,71	3,17 ±0,42	3,43 ±0,59	3,30 ±0,33
K ₂ O	2,06 ±0,08	1,69 ±0,01	1,42 ±0,06	1,59 ±0,04	2,18 ±0,06	1,79 ±0,32
P ₂ O ₅	0,89 ±0,07	0,90 ±0,03	0,67 ±0,04	0,86 ±0,01	0,92 ±0,02	0,85 ±0,10
MnO	0,19 ±0,03	0,21 ±0,02	0,23 ±0,02	0,17 ±0,01	0,21 ±0,01	0,20 ±0,02
BaO	0,09 ±0,00	0,07 ±0,00	0,07 ±0,01	0,07 ±0,01	0,06 ±0,00	0,07 ±0,01
V ₂ O ₅	0,07 ±0,02	0,07 ±0,00	0,06 ±0,02	0,06 ±0,00	0,05 ±0,00	0,06 ±0,01
Pr ₆ O ₁₁				0,06	0,05	0,06 ±0,01
SO ₃					0,06 ±0,01	0,06
Nd ₂ O ₃					0,05	0,05
Afastado do geodo						
----- % -----						
SiO ₂	48,68 ±1,46	45,32 ±0,56	47,58 ±0,57	47,88 ±0,12	47,66 ±0,45	47,42 ±1,26
Al ₂ O ₃	16,52 ±0,62	15,51 ±0,17	15,64 ±0,24	15,43 ±0,11	16,39 ±0,20	15,90 ±0,52
Fe ₂ O ₃	14,93 ±1,50	14,60 ±0,15	13,05 ±0,10	13,08 ±0,16	13,60 ±0,82	13,85 ±0,87
CaO	8,67 ±0,52	7,99 ±0,18	8,42 ±0,12	8,21 ±0,05	8,04 ±0,23	8,27 ±0,28
MgO	5,80 ±0,57	6,00 ±0,30	5,07 ±0,12	5,40 ±0,10	5,47 ±0,06	5,55 ±0,36
TiO ₂	3,72 ±0,28	3,69 ±0,08	3,32 ±0,06	3,48 ±0,01	3,51 ±0,17	3,54 ±0,17
Na ₂ O	3,60	3,80 ±0,46	3,83 ±0,67	3,73 ±0,49	3,40 ±0,14	3,67 ±0,18
K ₂ O	1,21 ±0,07	1,53 ±0,07	1,70 ±0,02	1,38 ±0,01	1,52 ±0,03	1,47 ±0,18
P ₂ O ₅	0,90 ±0,08	0,85 ±0,03	0,84 ±0,02	0,89 ±0,02	0,87 ±0,01	0,87 ±0,02
MnO	0,23 ±0,04	0,21 ±0,01	0,17 ±0,02	0,18 ±0,01	0,21 ±0,01	0,20 ±0,02
BaO	0,07 ±0,01	0,07 ±0,01	0,08 ±0,00	0,06 ±0,00	0,06 ±0,01	0,07 ±0,01
V ₂ O ₅	0,07	0,07 ±0,02	0,07 ±0,02	0,06 ±0,01	0,06 ±0,00	0,06 ±0,00
Nd ₂ O ₃	0,09				0,07	0,08 ±0,01
SO ₃		0,08				0,08
CeO ₂		0,06				0,06
SrO	0,06 ±0,01	0,05			0,05	0,05 ±0,00
Pr ₆ O ₁₁		0,06			0,05	0,06 ±0,01
ZrO ₂	0,06				0,05	0,06 ±0,01

Médias seguidas de desvio padrão. Valores sem desvio padrão aparecem em somente uma das repetições.

Apêndice V

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) da subfração F1 (50 µm-0,3 mm), obtida após separação granulométrica do pó de basalto (< 3 mm). Material coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo e afastado do geodo de ametista. Passo Fundo - 2017

Óxidos	F1					Média
	M1	M2	M3	M4	M5	
Próximo ao geodo						
----- % -----						
SiO ₂	46,71 ±0,41	45,97 ±0,19	46,22 ±0,49	45,99 ±0,42	48,29 ±0,60	46,64 ±0,97
Fe ₂ O ₃	13,29 ±0,15	14,02 ±0,07	14,96 ±0,67	16,01 ±0,26	15,75 ±0,36	14,81 ±1,15
Al ₂ O ₃	15,24 ±0,08	15,56 ±0,02	14,09 ±0,17	14,49 ±0,12	14,23 ±0,21	14,72 ±0,64
CaO	8,28 ±0,08	8,60 ±0,04	8,52 ±0,27	7,49 ±0,18	6,82 ±0,13	7,94 ±0,77
MgO	5,80 ±0,17	5,93 ±0,06	7,43 ±0,12	5,07 ±0,06	5,60 ±0,30	5,97 ±0,88
Na ₂ O	3,77 ±0,67	3,70 ±0,10	3,45 ±0,07	3,83 ±0,42	2,90 ±0,14	3,53 ±0,38
TiO ₂	3,54 ±0,03	3,41 ±0,02	3,50 ±0,15	3,96 ±0,07	3,33 ±0,08	3,55 ±0,24
K ₂ O	2,07 ±0,03	1,56 ±0,02	1,63 ±0,05	1,85 ±0,05	2,62 ±0,04	1,95 ±0,43
P ₂ O ₅	0,65 ±0,01	0,59 ±0,02	0,68 ±0,01	0,70 ±0,02	0,78 ±0,02	0,68 ±0,07
MnO	0,24 ±0,01	0,24 ±0,01	0,25 ±0,02	0,21 ±0,01	0,22 ±0,02	0,23 ±0,01
V ₂ O ₅	0,07 ±0,00	0,07 ±0,01	0,06 ±0,01	0,08 ±0,03	0,08 ±0,01	0,07 ±0,01
CeO ₂	0,05		0,07		0,05	0,06 ±0,01
Nd ₂ O ₃			0,06	0,08		0,07 ±0,01
Pr ₆ O ₁₁		0,05	0,06			0,06 ±0,01
SO ₃					0,06 ±0,01	0,06
Afastado do geodo						
----- % -----						
SiO ₂	48,10 ±2,44	46,22 ±0,54	47,14 ±0,48	48,67 ±0,03	47,93 ±0,77	47,61 ±0,95
Al ₂ O ₃	15,37 ±0,66	14,89 ±0,03	14,53 ±0,06	15,23 ±0,17	14,52 ±0,21	14,91 ±0,39
Fe ₂ O ₃	14,72 ±1,54	14,13 ±0,09	13,40 ±0,46	12,74 ±0,16	14,48 ±0,59	13,89 ±0,81
CaO	9,20 ±0,72	8,34 ±0,11	8,35 ±0,31	7,89 ±0,04	8,19 ±0,21	8,39 ±0,49
MgO	6,05 ±0,07	6,53 ±0,15	5,73 ±0,35	5,20 ±0,10	5,97 ±0,15	5,90 ±0,49
Na ₂ O	3,50 ±0,14	3,77 ±0,55	4,37 ±1,10	3,87 ±0,55	3,35 ±0,21	3,77 ±0,39
TiO ₂	4,02 ±0,38	3,29 ±0,02	3,63 ±0,14	3,27 ±0,03	3,90 ±0,13	3,62 ±0,34
K ₂ O	1,19 ±0,08	1,56 ±0,03	1,65 ±0,05	1,82 ±0,01	1,56 ±0,03	1,56 ±0,23
P ₂ O ₅	0,63 ±0,01	0,66 ±0,02	0,61 ±0,02	0,75 ±0,01	0,63 ±0,02	0,66 ±0,06
MnO	0,26 ±0,04	0,23 ±0,01	0,22 ±0,01	0,18 ±0,02	0,22 ±0,02	0,22 ±0,03
V ₂ O ₅	0,08 ±0,01	0,07 ±0,01	0,09 ±0,01	0,07 ±0,01	0,07 ±0,01	0,08 ±0,01
Nd ₂ O ₃	0,06		0,07			0,07 ±0,01
CeO ₂	0,05					0,05

Médias seguidas de desvio padrão. Valores sem desvio padrão aparecem em somente uma das repetições.

Apêndice VI

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) da subfração F2 (2-50 µm), obtida após separação granulométrica do pó de basalto (< 3 mm). Material coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo e afastado do geodo de ametista. Passo Fundo - 2017

Óxidos	F2					Média
	M1	M2	M3	M4	M5	
Próximo ao geodo						
----- % -----						
SiO ₂	45,18 ±0,52	47,55 ±3,29	47,55 ±3,37	47,48 ±2,29	45,23 ±0,21	46,68 ±1,36
Al ₂ O ₃	16,36 ±0,08	17,30 ±1,37	17,30 ±1,24	17,47 ±0,70	16,37 ±0,01	16,99 ±0,57
Fe ₂ O ₃	12,70 ±0,07	14,44 ±1,17	14,44 ±1,39	14,96 ±1,72	13,52 ±0,16	14,04 ±0,92
CaO	8,60 ±0,08	9,28 ±0,62	9,28 ±0,93	9,12 ±0,76	7,48 ±0,02	8,62 ±0,71
Na ₂ O	4,60 ±0,28	4,20	4,20	4,60	5,30 ±0,14	4,54 ±0,50
MgO	4,65 ±0,21	5,90	5,90	3,90	4,50 ±0,00	4,75 ±0,73
TiO ₂	4,18 ±0,04	4,40 ±0,40	4,40 ±0,52	3,73 ±0,40	3,87 ±0,06	4,12 ±0,31
K ₂ O	1,59 ±0,01	1,20 ±0,11	1,20 ±0,13	1,42 ±0,11	1,86 ±0,01	1,52 ±0,24
P ₂ O ₅	1,52 ±0,04	0,57	0,57	1,08 ±0,05	1,33 ±0,04	1,08 ±0,37
MnO	0,23 ±0,02	0,27 ±0,01	0,27 ±0,03	0,19 ±0,01	0,24 ±0,01	0,23 ±0,03
V ₂ O ₅	0,06 ±0,00	0,07	0,07	0,07 ±0,01	0,07 ±0,01	0,07 ±0,00
SrO	0,05 ±0,00	0,05 ±0,01	0,05	0,06 ±0,01		0,05 ±0,00
CeO ₂	0,05					0,05
Pr ₆ O ₁₁	0,05					0,05
SO ₃					0,06	0,06
Afastado do geodo						
----- % -----						
SiO ₂	45,05 ±0,51	45,04 ±0,74	47,32 ±0,10	46,99 ±0,64	46,10 ±1,33	46,10 ±1,06
Al ₂ O ₃	16,73 ±0,04	16,59 ±0,01	17,01 ±0,05	17,23 ±0,02	16,43 ±0,11	16,79 ±0,32
Fe ₂ O ₃	13,09 ±0,25	13,92 ±0,01	11,63 ±0,03	12,02 ±0,24	12,58 ±0,25	12,65 ±0,90
CaO	8,55 ±0,03	8,22 ±0,08	8,33 ±0,04	8,92 ±0,17	8,19 ±0,30	8,44 ±0,30
MgO	5,05 ±0,07	5,05 ±0,35	4,70 ±0,14	4,20 ±0,42	4,55 ±0,49	4,71 ±0,36
Na ₂ O	4,75 ±0,21	4,20 ±0,28	4,65 ±0,07	4,00 ±0,71	5,10 ±1,56	4,54 ±0,44
TiO ₂	3,99 ±0,04	4,19 ±0,04	3,50 ±0,01	4,02 ±0,09	3,93 ±0,12	3,92 ±0,25
K ₂ O	1,03 ±0,01	1,32 ±0,02	1,43 ±0,01	1,24 ±0,04	1,37 ±0,03	1,28 ±0,15
P ₂ O ₅	1,16 ±0,01	0,83 ±0,01	0,89 ±0,01	0,81 ±0,04	1,28 ±0,02	0,99 ±0,21
MnO	0,24 ±0,01	0,20 ±0,01	0,19 ±0,01	0,20 ±0,00	0,20 ±0,02	0,20 ±0,02
V ₂ O ₅	0,07 ±0,01	0,07 ±0,03	0,06 ±0,00	0,06 ±0,00	0,08 ±0,00	0,07 ±0,01
SrO	0,06 ±0,01	0,05 ±0,00	0,05 ±0,00	0,05		0,05 ±0,00
Pr ₆ O ₁₁	0,05	0,05				0,05 ±0,00
BaO			0,05 ±0,00			0,05
CeO ₂		0,05		0,06		0,06 ±0,01

Médias seguidas de desvio padrão. Valores sem desvio padrão aparecem em somente uma das repetições.

Apêndice VII

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) da subfração F3 (< 2 µm), obtida após separação granulométrica do pó de basalto (< 3 mm). Material coletado em cinco diferentes minas de exploração de geodos (M1, M2, M3, M4 e M5) e em duas posições por mina: próximo ao geodo e afastado do geodo de ametista. Passo Fundo - 2017

Óxidos	F3					Média
	M1	M2	M3	M4	M5	
Próximo ao geodo						
----- % -----						
SiO ₂	55,98 ±2,91	50,82 ±0,62	49,51 ±0,02	53,11 ±0,47	51,46 ±0,40	52,17 ±2,49
Fe ₂ O ₃	20,55 ±2,16	16,55 ±0,78	14,37 ±0,11	19,20 ±0,41	18,42 ±0,30	17,82 ±2,41
Al ₂ O ₃	11,32 ±0,62	12,98 ±0,19	13,55 ±0,00	11,12 ±0,07	11,48 ±0,04	12,09 ±1,10
MgO	7,20	6,65 ±0,21	7,25 ±0,07	6,20 ±0,00	6,65 ±0,21	6,79 ±0,44
CaO	3,26 ±0,22	4,97 ±0,21	6,60 ±0,01	4,75 ±0,07	4,45 ±0,06	4,80 ±1,20
Na ₂ O		3,20	2,95 ±0,07	1,40	1,40 ±0,42	2,24 ±0,97
K ₂ O	3,79 ±0,27	2,84 ±0,11	2,49 ±0,00	2,61 ±0,01	3,49 ±0,03	3,04 ±0,57
P ₂ O ₅	0,79	1,85 ±0,09	1,44 ±0,02	0,90 ±0,05	1,01 ±0,03	1,20 ±0,44
TiO ₂	0,74	0,95 ±0,05	1,18 ±0,01	0,70 ±0,04	0,79 ±0,02	0,87 ±0,20
SO ₃	0,28	0,13 ±0,01	0,08 ±0,00	0,32 ±0,01	0,31 ±0,00	0,22 ±0,11
Cl	0,09 ±0,01	0,10 ±0,00	0,19 ±0,01	0,08 ±0,00	0,06 ±0,00	0,10 ±0,05
ZrO ₂	0,10 ±0,02	0,09 ±0,00	0,07 ±0,00	0,08 ±0,00	0,08 ±0,01	0,08 ±0,01
MnO	0,10 ±0,03	0,15 ±0,00	0,14 ±0,01	0,10 ±0,01	0,07 ±0,03	0,11 ±0,03
CuO	0,08 ±0,01	0,06 ±0,00		0,07 ±0,00		0,07 ±0,01
Nd ₂ O ₃	0,08	0,08 ±0,02			0,06	0,07 ±0,01
Pr ₆ O ₁₁		0,05				0,05
BaO	0,13					0,13
CoO					0,05	0,05
Afastado do geodo						
----- % -----						
SiO ₂	51,59 ±0,09	49,99 ±1,00	50,52 ±0,45	52,40 ±0,37	51,97 ±0,01	51,29 ±1,01
Fe ₂ O ₃	16,49 ±0,23	17,00 ±0,84	18,69 ±0,93	18,42 ±0,54	16,91 ±0,35	17,50 ±0,99
Al ₂ O ₃	12,14 ±0,06	13,32 ±0,23	11,82 ±0,18	11,05 ±0,16	13,03 ±0,01	12,27 ±0,92
MgO	6,85 ±0,07	6,45 ±0,07	6,30 ±0,14	6,45 ±0,35	7,25 ±0,21	6,66 ±0,39
CaO	4,05 ±0,02	5,34 ±0,17	5,08 ±0,17	4,94 ±0,07	5,49 ±0,00	4,98 ±0,56
Na ₂ O	4,35 ±0,21	3,40	2,90	1,90 ±0,42		3,14 ±1,02
K ₂ O	1,58 ±0,01	2,56 ±0,08	2,94 ±0,06	2,18 ±0,02	2,37 ±0,03	2,32 ±0,50
P ₂ O ₅	1,25 ±0,01	1,93 ±0,08	1,47 ±0,01	1,08 ±0,04	1,36 ±0,06	1,41 ±0,32
TiO ₂	0,81 ±0,00	0,99 ±0,04	0,80 ±0,03	0,82 ±0,02	0,88 ±0,01	0,86 ±0,08
SO ₃	0,23 ±0,01	0,21 ±0,01	0,15 ±0,01	0,17 ±0,01	0,17 ±0,02	0,18 ±0,03
MnO	0,14 ±0,01	0,13 ±0,00	0,17 ±0,01	0,15 ±0,00	0,11 ±0,01	0,14 ±0,02
Cl	0,10 ±0,01	0,08 ±0,01	0,17 ±0,00	0,10 ±0,00	0,06 ±0,01	0,10 ±0,04
ZrO ₂	0,09 ±0,00	0,10 ±0,01	0,07 ±0,01	0,08 ±0,01	0,10 ±0,01	0,08 ±0,01
CuO	0,08 ±0,00	0,07 ±0,01	0,06 ±0,00		0,06 ±0,00	0,07 ±0,01
Nd ₂ O ₃	0,07 ±0,01		0,10 ±0,03	0,07	0,09 ±0,01	0,08 ±0,02
Pr ₆ O ₁₁	0,05		0,06			0,06 ±0,01
CoO			0,07			0,07

Apêndice VIII

Balço da porcentagem dos principais elementos químicos determinados por fluorescência de raios-X (FRX) no basalto hidrotermalizado (fração < 0,3 mm) comparando-se o material coletado próximo (PG) e afastado (AG) dos geodos de ametista, e comparando-se as subfrações F1 (50 µm-0,3 mm), F2 (2-50 µm) e F3 (< 2 µm) com a composição química total do pó de basalto. Passo Fundo - 2017

Óxidos	Pó de basalto (< 0,3 mm)		F1			
	PG - AG		F1 - PG	F1 - AG	Média	
	----- % -----					
SiO ₂	- 0,41		- 0,37	+ 0,19	- 0,09	
Al ₂ O ₃	- 0,50		- 0,67	- 0,99	- 0,83	
Fe ₂ O ₃	+ 0,56		+ 0,39	+ 0,04	+ 0,22	
CaO	- 0,47		+ 0,14	+ 0,13	+ 0,14	
MgO	- 0,09		+ 0,51	+ 0,35	+ 0,43	
TiO ₂	- 0,19		+ 0,19	+ 0,08	+ 0,14	
Na ₂ O	- 0,37		+ 0,23	+ 0,10	+ 0,16	
K ₂ O	+ 0,32		+ 0,16	+ 0,09	+ 0,12	
P ₂ O ₅	- 0,02		- 0,17	- 0,21	- 0,19	
MnO	0,00		+ 0,03	+ 0,02	+ 0,03	

	F2			F3		
	F2 - PG	F2 - AG	Média	F3 - PG	F3 - AG	Média
	----- % -----					
SiO ₂	- 0,33	- 1,32	- 0,83	+ 5,16	+ 3,87	+ 4,52
Al ₂ O ₃	+ 1,59	+ 0,90	+ 1,25	- 3,31	- 3,63	- 3,47
Fe ₂ O ₃	- 0,37	- 1,21	- 0,79	+ 3,40	+ 3,65	+ 3,52
CaO	+ 0,82	+ 0,17	+ 0,50	- 3,00	- 3,29	- 3,14
MgO	- 0,71	- 0,84	- 0,77	+ 1,33	+ 1,11	+ 1,22
TiO ₂	+ 0,76	+ 0,38	+ 0,57	- 2,49	- 2,69	- 2,59
Na ₂ O	+ 1,24	+ 0,87	+ 1,05	- 1,06	- 0,54	- 0,80
K ₂ O	- 0,27	- 0,19	- 0,23	+ 1,26	+ 0,86	+ 1,06
P ₂ O ₅	+ 0,24	+ 0,12	+ 0,18	+ 0,35	+ 0,54	+ 0,45
MnO	+ 0,03	0,00	+ 0,02	- 0,09	- 0,06	- 0,08

Apêndice IX

Resumo da análise de variância (ANOVA) referente aos atributos químicos do solo, produção de massa seca em campo nativo e exportação de nutrientes pelas plantas, avaliados em esquema bi-fatorial, em experimento realizado com a aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado e avaliação em diferentes épocas. Soledade, 2017

Variável	Doses		Épocas		Doses x Épocas		CV (%)
	----- Valor-p -----						
Solo							
pH	0,1016	ns	0,0001	***	0,1666	ns	1,97
Al ³⁺ (1)	0,1354	ns	0,0001	***	0,8109	ns	5,77
H+Al (1)	0,0158	*	0,0001	***	0,7475	ns	0,51
MO	0,5992	ns	0,0001	***	0,3630	ns	5,70
P	0,0205	*	0,0001	***	0,0063	**	16,93
K (1)	0,3027	ns	0,0001	***	0,0087	**	0,03
Ca (2)	0,0901	ns	0,7292	ns	0,1708	ns	4,78
Mg (2)	0,0213	*	0,3574	ns	0,2338	ns	7,68
Mn (2)	0,2752	ns	0,0410	*	0,1279	ns	4,49
Cu (2)	0,0068	**	0,3312	ns	0,0005	***	7,00
Zn (2)	0,0916	ns	0,0124	*	0,6532	ns	7,24
CTC _{efetiva} (1)	0,2659	ns	0,0001	***	0,2462	ns	0,37
CTC _{pH 7} (1)	0,0293	*	0,0001	***	0,1499	ns	0,21
Pastagem							
Produção (MS) (2)	0,3278	ns	0,0001	***	0,8936	ns	4,29
P (MS) (2)	0,3474	ns	0,0001	***	0,9024	ns	25,35
K (MS) (2)	0,3711	ns	0,0001	***	0,9640	ns	14,49
Ca (MS) (2)	0,0777	ns	0,0001	***	0,8903	ns	25,18
Mg (MS) (2)	0,4339	ns	0,0001	***	0,8200	ns	31,61

Nota: MO = matéria orgânica; CTC = capacidade de troca de cátions; MS = massa seca da pastagem.

Nota: CV = coeficiente de variação; * = diferença significativa ($p < 0,05$); ns = não significativo.

Nota: (1) Dados transformados pela fórmula $x = \arctg(x)$.

Nota: (2) Dados transformados pela fórmula $x = \log(x)$.

Apêndice X

Resumo da análise de variância (ANOVA) referente aos teores disponíveis de fósforo, potássio e cobre no solo, constatada a interação de doses de pó de basalto hidrotermalizado e épocas de avaliação. Soledade, 2017

Variável	Efeito de doses				Efeito de épocas			
	Época (dias)	Valor-p	CV (%)	Dose (t/ha)	Valor-p	CV (%)		
P	118	0,2106 ns	14,79	0	0,0132 *	17,11		
	186	0,0606 ns	14,73	1	0,0096 **	20,29		
	253	0,8569 ns	16,33	2	0,0027 **	14,77		
	336	0,1007 ns	19,36	4	0,0159 *	14,60		
	463	0,0146 *	11,98	8	0,0133 *	17,48		
	583	0,0272 *	25,00					
	674	0,5979 ns	20,16					
K ⁽¹⁾	118	0,2093 ns	0,04	0	0,0001 ***	0,03		
	186	0,8500 ns	0,03	1	0,0005 ***	0,03		
	253	0,2278 ns	0,03	2	0,0007 ***	0,03		
	336	0,0011 **	0,03	4	0,0002 ***	0,03		
	463	0,4429 ns	0,03	8	0,0002 ***	0,03		
	583	0,5729 ns	0,04					
	674	0,5283 ns	0,05					
Cu ⁽²⁾	118	0,7588 ns	7,71	0	0,1987 ns	7,66		
	186	0,3653 ns	8,50	1	0,8461 ns	8,84		
	253	0,7187 ns	5,95	2	0,0093 **	5,21		
	336	0,3605 ns	5,21	4	0,1709 ns	5,83		
	463	0,2436 ns	8,96	8	0,0026 **	6,95		
	583	0,0001 ***	3,36					
	674	0,0001 ***	4,60					

Nota: CV = coeficiente de variação; * = diferença significativa ($p < 0,05$); ns = não significativo.

Nota: ⁽¹⁾ Dados transformados pela fórmula $x = \arctg(x)$.

Nota: ⁽²⁾ Dados transformados pela fórmula $x = \log(x)$.

Apêndice XI

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) na massa seca da parte aérea de pastagem em campo nativo, em amostras coletadas 118 dias após a aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado. Soledade - 2017

Elemento	Pó de basalto (t/ha)				
	Controle	1	2	4	8
	----- (%) -----				
C ₆ H ₁₀ O ₅	94,13 ±0,86	93,95 ±0,46	95,53 ±2,28	93,84 ±0,51	94,10 ±0,52
Si	2,81 ±0,37	2,83 ±0,38	2,67 ±0,15	3,01 ±0,47	2,90 ±0,31
K	1,53 ±0,07	1,52 ±0,10	1,41 ±0,27	1,52 ±0,07	1,52 ±0,12
Ca	0,43 ±0,06	0,45 ±0,06	0,45 ±0,05	0,46 ±0,02	0,46 ±0,05
Mg	0,36 ±0,03	0,35 ±0,05	0,32	0,29 ±0,01	0,34 ±0,03
Cl	0,27 ±0,03	0,29 ±0,04	0,27 ±0,02	0,28 ±0,02	0,26 ±0,03
Al	0,09 ±0,01	0,09 ±0,01	0,20 ±0,13	0,25 ±0,19	0,19 ±0,06
S	0,16 ±0,02	0,16 ±0,01	0,16 ±0,01	0,16 ±0,00	0,16 ±0,02
P	0,16 ±0,00	0,16 ±0,01	0,16 ±0,00	0,16 ±0,01	0,16 ±0,01
	----- mg/kg -----				
Fe	163 ±27	311 ±97	301 ±52	461 ±178	590 ±38
Mn	555 ±23	616 ±68	511 ±44	532 ±48	538 ±41
Ti	105 ±161	190 ±232	205	104 ±86	225 ±212
Br	49 ±10	50 ±7	38	47 ±8	47 ±5
Zn	24 ±3	24 ±2	23 ±3	22 ±4	23 ±2
Sr	14 ±2	16 ±2	16 ±2	14 ±1	16 ±2
Sn	11 ±1	11 ±1	10 ±0	10 ±0	10 ±1
Co	15	20	16	15	
Cu	12 ±1	11 ±1	12	13 ±1	12 ±0
Zr	23	41	41 ±9	13	46
Cd	11			10	
Pb		12	10		
V			24		28
Cr					13

Médias seguidas de desvio padrão. Valores sem desvio padrão aparecem em somente uma das repetições.

Apêndice XII

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) na massa seca da parte aérea de pastagem em campo nativo, em amostras coletadas 186 dias após a aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado. Soledade - 2017

Elemento	Pó de basalto (t/ha)				
	Controle	1	2	4	8
	----- (%) -----				
C ₆ H ₁₀ O ₅	91,85 ±1,92	92,81 ±0,57	93,16 ±0,29	91,72 ±3,43	92,15 ±1,14
Si	4,58 ±1,11	4,08 ±0,29	3,67 ±0,14	4,57 ±2,04	4,36 ±0,61
K	1,14 ±0,09	1,17 ±0,06	1,28 ±0,09	1,18 ±0,15	1,15 ±0,05
Ca	0,51 ±0,05	0,51 ±0,01	0,50 ±0,04	0,50 ±0,03	0,57 ±0,09
Al	0,86 ±0,48	0,59 ±0,13	0,46 ±0,05	1,01 ±1,00	0,76 ±0,15
Mg	0,36	0,34	0,38	0,34 ±0,04	0,37 ±0,01
Cl	0,21 ±0,03	0,22 ±0,01	0,23 ±0,04	0,23 ±0,02	0,22 ±0,01
Fe	0,36 ±0,20	0,30 ±0,13	0,22 ±0,04	0,41 ±0,37	0,38 ±0,11
P	0,13 ±0,01	0,13 ±0,01	0,15 ±0,01	0,14 ±0,02	0,14 ±0,01
S	0,13 ±0,01	0,13 ±0,01	0,15 ±0,01	0,13 ±0,02	0,14 ±0,01
	----- mg/kg -----				
Mn	544 ±35	577 ±18	498 ±29	537 ±106	573 ±109
Ti	384 ±151	432 ±144	293 ±63	287 ±11	612 ±240
Br	45 ±9	50 ±8	46 ±8	49 ±5	46 ±9
Zr	47 ±25	37 ±13	27 ±6	48 ±42	38 ±11
Zn	27 ±4	27 ±2	27 ±1	27 ±4	28 ±3
Sr	18 ±2	18 ±2	17 ±1	20 ±2	21 ±3
Co	28 ±13	20 ±4	17 ±5	17 ±3	27 ±9
Pb	15 ±1	13	11 ±2	14 ±6	12 ±1
Cu	12 ±2	11 ±1	11 ±1	12 ±2	14 ±2
Sn	11 ±1	11 ±1	11 ±0	12 ±2	12 ±0
V	44 ±36	13 ±1	85	22 ±17	67
Cr				13	

Médias seguidas de desvio padrão. Valores sem desvio padrão aparecem em somente uma das repetições.

Apêndice XIII

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) na massa seca da parte aérea de pastagem em campo nativo, em amostras coletadas 253 dias após a aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado. Soledade - 2017

Elemento	Pó de basalto (t/ha)				
	Controle	1	2	4	8
	----- (%) -----				
C ₆ H ₁₀ O ₅	93,84 ±0,61	92,29 ±0,85	93,27 ±0,08	92,36 ±1,28	93,39 ±0,42
Si	3,66 ±0,21	4,45 ±0,48	3,85 ±0,10	4,49 ±0,68	4,02 ±0,13
K	0,97 ±0,13	0,96 ±0,04	0,98 ±0,06	0,88 ±0,10	0,95 ±0,02
Ca	0,51 ±0,05	0,58 ±0,04	0,55 ±0,05	0,57 ±0,04	0,56 ±0,05
Al	0,32 ±0,11	0,54 ±0,23	0,34 ±0,03	0,69±0,40	0,43 ±0,08
Mg	0,40 ±0,07	0,39 ±0,02	0,34 ±0,03	0,37 ±0,04	
Fe	0,15 ±0,02	0,23 ±0,10	0,13 ±0,02	0,29 ±0,15	0,26 ±0,12
Cl	0,19 ±0,03	0,18 ±0,02	0,18 ±0,02	0,18 ±0,01	0,18 ±0,03
S	0,13 ±0,02	0,14 ±0,01	0,15 ±0,01	0,13 ±0,01	0,14 ±0,01
P	0,11 ±0,02	0,13 ±0,01	0,12 ±0,00	0,12 ±0,01	0,11 ±0,00
	----- mg/kg -----				
Mn	595 ±39	695 ±104	606 ±37	621 ±94	607 ±56
Ti	188 ±53	362 ±175	236 ±50	470 ±194	365 ±153
Br	46 ±12	51 ±5	47 ±7	51 ±7	49 ±7
Zr	20 ±4	23 ±18	17 ±4	37 ±17	33 ±14
Zn	25 ±1	25 ±2	25 ±2	25 ±4	25 ±3
Sr	16 ±2	18 ±2	17 ±1	20 ±2	18 ±1
Pb	12	13 ±1		14 ±4	15
Sn	11	11 ±1	11 ±1	11 ±1	11 ±1
V	54	54 ±58	24	38	
Co	15 ±2	21	14 ±1	21 ±6	17 ±6
Cu	11 ±1	11	11 ±0	11 ±1	12 ±1

Médias seguidas de desvio padrão. Valores sem desvio padrão aparecem em somente uma das repetições.

Apêndice XIV

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) na massa seca da parte aérea de pastagem em campo nativo, em amostras coletadas 336 dias após a aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado. Soledade - 2017

Elemento	Pó de basalto (t/ha)				
	Controle	1	2	4	8
	----- (%) -----				
C ₆ H ₁₀ O ₅	91,09 ±0,65	90,19 ±1,73	90,91 ±1,15	89,40 ±2,30	90,40 ±0,68
Si	5,82 ±0,43	6,20 ±0,64	5,58 ±0,58	6,61 ±1,00	5,86 ±0,43
Al	0,89 ±0,30	1,34 ±0,19	0,94 ±0,27	1,55 ±0,04	0,92 ±0,16
Ca	0,69 ±0,05	0,69 ±0,05	0,71 ±0,04	0,74 ±0,04	0,76 ±0,02
K	0,66 ±0,08	0,62 ±0,04	0,67 ±0,06	0,64 ±0,10	0,69 ±0,02
Fe	0,39 ±0,11	0,55 ±0,16	0,42 ±0,07	0,70 ±0,28	0,41 ±0,06
Mg	0,33 ±0,0	0,31 ±0,01	0,35 ±0,02	0,34 ±0,03	0,34 ±0,02
S	0,15 ±0,02	0,14 ±0,01	0,16 ±0,00	0,15 ±0,02	0,16 ±0,01
Cl	0,15 ±0,03	0,14 ±0,02	0,16 ±0,02	0,14 ±0,03	0,16 ±0,02
P	0,12 ±0,01	0,11 ±0,01	0,12 ±0,00	0,12 ±0,01	0,12 ±0,01
	----- mg/kg -----				
Mn	860 ±60	852 ±68	858 ±55	849 ±59	875 ±55
Ti	587 ±113		660 ±111		645 ±102
Zr	55 ±22	69 ±18	52 ±11	81 ±28	51 ±10
Zn	33 ±6	34 ±3	32 ±2	32 ±6	29 ±3
Br	33 ±5	34 ±6	34 ±4	33 ±3	43 ±13
Co	29 ±9	32 ±11	29 ±4	22	36 ±7
Sr	24 ±3	24 ±3	24 ±1	27 ±4	21 ±7
Pb	14	16 ±0	14 ±3	17 ±5	12 ±1
Cu	13 ±1	13 ±0	13 ±1	14 ±2	15 ±1
Sn	12 ±1	12 ±1	12 ±1	13 ±2	13 ±1
Cd		16	11		
V			52		26 ±2
Sb				10	
Cd				18	
Cr				12	10

Médias seguidas de desvio padrão. Valores sem desvio padrão aparecem em somente uma das repetições.

Apêndice XV

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) na massa seca da parte aérea de pastagem em campo nativo, em amostras coletadas 463 dias após a aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado. Soledade - 2017

Elemento	Pó de basalto (t/ha)				
	Controle	1	2	4	8
	----- (%) -----				
C ₆ H ₁₀ O ₅	94,42 ±0,49	94,83 ±0,38	94,81 ±0,44	94,73 ±0,31	94,67 ±0,44
Si	2,58 ±0,16	2,50 ±0,10	2,61 ±0,37	2,58 ±0,21	2,49 ±0,23
K	1,34 ±0,14	1,30 ±0,14	1,31 ±0,05	1,29 ±0,13	1,32 ±0,12
Ca	0,56 ±0,07	0,55 ±0,02	0,51 ±0,04	0,55 ±0,05	0,60 ±0,04
Mg	0,32 ±0,01	0,32		0,30	0,33
Cl	0,26 ±0,02	0,25 ±0,02	0,24 ±0,02	0,26 ±0,02	0,25 ±0,02
Al	0,17 ±0,04	0,14	0,23	0,17 ±0,06	0,21 ±0,06
S	0,17 ±0,01	0,17 ±0,01	0,17 ±0,01	0,17 ±0,01	0,19 ±0,01
P	0,17 ±0,01	0,16 ±0,01	0,16 ±0,01	0,17 ±0,01	0,18 ±0,01
	----- mg/kg -----				
Fe	591 ±62	520 ±87	651 ±325	457 ±126	595 ±270
Mn	489 ±35	516 ±130	475 ±79	473 ±100	448 ±65
Ti	86 ±24	87 ±33	76 ±39	66 ±25	77 ±31
Br	51 ±13	57 ±10	50 ±9	54 ±7	54 ±6
Zn	24 ±2	23 ±1	24 ±2	22 ±2	23 ±1
Sr	17 ±3	18 ±1	17 ±1	16 ±1	19 ±1
Zr	10		14 ±1		11
Sn	12 ±1	13 ±1	12 ±1	12 ±0	11 ±1
Cu	11 ±1	11	11 ±1	11 ±1	11 ±1
Co			12 ±1		12
Cd			20 ±1		

Médias seguidas de desvio padrão. Valores sem desvio padrão aparecem em somente uma das repetições.

Apêndice XVI

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) na massa seca da parte aérea de pastagem em campo nativo, em amostras coletadas 583 dias após a aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado. Soledade - 2017

Elemento	Pó de basalto (t/ha)				
	Controle	1 + 1	2 + 2	4 + 4	8 + 8
	----- (%) -----				
C ₆ H ₁₀ O ₅	94,72 ±0,38	94,73 ±0,27	94,51 ±0,80	95,05 ±0,53	94,43 ±0,44
Si	2,73 ±0,13	2,69 ±0,06	2,78 ±0,29	2,66 ±0,15	2,95 ±0,12
K	1,13 ±0,14	1,16 ±0,07	1,21 ±0,08	1,13 ±0,10	1,19 ±0,12
Ca	0,49 ±0,04	0,49 ±0,04	0,47 ±0,04	0,48 ±0,04	0,51 ±0,03
Mg	0,39 ±0,03	0,38 ±0,03	0,38 ±0,02	0,40	0,38 ±0,00
Cl	0,18 ±0,02	0,18 ±0,02	0,16 ±0,01	0,18 ±0,01	0,18 ±0,02
P	0,15 ±0,01	0,16 ±0,01	0,16 ±0,01	0,14 ±0,01	0,15 ±0,01
S	0,14 ±0,01	0,14 ±0,01	0,14 ±0,01	0,13 ±0,02	0,14 ±0,00
Al	0,09 ±0,01	0,11 ±0,01	0,24 ±0,17	0,08	0,34
	----- mg/kg -----				
Mn	491 ±47	527 ±47	485 ±30	481 ±99	507 ±63
Fe	309 ±107	303 ±96	416 ±131	346 ±120	581±188
Br	72 ±17	76 ±10	71 ±10	76 ±5	72 ±12
Ti	43 ±27	54 ±22	64 ±24	52 ±29	129 ±73
Zn	20 ±2	21 ±1	23 ±2	21 ±3	23 ±1
Sr	14 ±1	15 ±1	14 ±2	15 ±1	15 ±2
Sn	13 ±2	12 ±1	12 ±1	12 ±0	12 ±1
Cu		11 ±1	11 ±0	10 ±0	11 ±1
Cd		15		13	17
V			31		18
Zr			20		18
Co			14		17

Médias seguidas de desvio padrão. Valores sem desvio padrão aparecem em somente uma das repetições.

Apêndice XVII

Composição química determinada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) na massa seca da parte aérea de pastagem em campo nativo, em amostras coletadas 674 dias após a aplicação de diferentes doses de pó de basalto hidrotermalizado. Soledade - 2017

Elemento	Pó de basalto (t/ha)				
	Controle	1 + 1	2 + 2	4 + 4	8 + 8
	----- (%) -----				
C ₆ H ₁₀ O ₅	93,19 ±0,43	92,69 ±0,41	92,45 ±0,33	92,22 ±1,26	91,90 ±0,79
Si	4,41 ±0,21	4,55 ±0,16	4,72 ±0,25	4,82 ±0,60	5,04 ±0,40
Ca	0,67 ±0,01	0,71 ±0,04	0,70 ±0,09	0,74 ±0,04	0,78 ±0,04
K	0,66 ±0,02	0,63 ±0,07	0,67 ±0,08	0,60 ±0,12	0,63 ±0,05
Al	0,28 ±0,09	0,37 ±0,11	0,43 ±0,15	0,48 ±0,35	0,52 ±0,14
Mg	0,35 ±0,02	0,35 ±0,03	0,36 ±0,03	0,36 ±0,04	0,38 ±0,03
Fe	0,14 ±0,01	0,17 ±0,05	0,20 ±0,09	0,24 ±0,15	0,26 ±0,06
Cl	0,16 ±0,02	0,15 ±0,01	0,15 ±0,03	0,15 ±0,02	0,15 ±0,01
S	0,14 ±0,02	0,15 ±0,01	0,15 ±0,01	0,14 ±0,02	0,16 ±0,01
P	0,12 ±0,00	0,12 ±0,01	0,13 ±0,01	0,13 ±0,01	0,13 ±0,01
	----- mg/kg -----				
Mn	757 ±73	831 ±88	798 ±37	795 ±100	815 ±67
Ti	187 ±69	275 ±97	327 ±124	401 ±214	474 ±92
Br	54 ±14	55 ±8	53 ±6	54 ±8	55 ±12
Zn	27 ±4	28 ±1	30 ±4	29 ±3	30 ±2
Zr	14 ±5	21 ±6	24 ±11	25 ±19	27 ±7
Sr	21 ±1	23 ±3	22 ±2	25 ±1	27 ±3
Co	12	14 ±2	17 ±6	19 ±10	23 ±4
Sn	11 ±1	13 ±1	11 ±1	12 ±2	12 ±1
Cu	10 ±1	11 ±1	13 ±1	13 ±1	15 ±1
V	19		20	94	47 ±33
Cr			19		13 ±4
Pb				15	12
Cd	12				

Médias seguidas de desvio padrão. Valores sem desvio padrão aparecem em somente uma das repetições.



PPGAgro

Programa de Pós-Graduação em Agronomia

Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária - FAMV