



UNILASALLE



CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE

MESTRADO EM AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS

CLAUDETE GINDRI RAMOS

**AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO PÓ DE ROCHA VULCÂNICA ÁCIDA DE NOVA
PRATA – RS, BRASIL, VISANDO APLICAÇÃO NA AGRICULTURA COMO
REMINERALIZADOR DE SOLOS**

CANOAS, 2014

CLAUDETE GINDRI RAMOS

**AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO PÓ DE ROCHA VULCÂNICA ÁCIDA DO
DISTRITO MINEIRO DE NOVA PRATA – RS, BRASIL, VISANDO APLICAÇÃO
NA AGRICULTURA COMO REMINERALIZADOR DE SOLOS**

Dissertação apresentada à banca examinadora do curso de Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais do Centro Universitário La Salle – Unilasalle, como exigência parcial para a obtenção do grau de Mestre.

Orientação: Prof. Dr. Rubens M. Kautzmann e

Prof. Dr. Marcos L. Silva Oliveira

CANOAS, 2014

CLAUDETE GINDRI RAMOS

**AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO PÓ DE ROCHA VULCÂNICA ÁCIDA DO
DISTRITO MINEIRO DE NOVA PRATA – RS, BRASIL, VISANDO APLICAÇÃO
NA AGRICULTURA COMO REMINERALIZADOR DE SOLOS**

Dissertação apresentada à banca examinadora do curso de Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais do Centro Universitário La Salle – Unilasalle, como exigência parcial para a obtenção do grau de Mestre.

Aprovada pela banca examinadora em 14 de novembro de 2014.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luis Felipe Silva Oliveira
Unilasalle

Prof. Dr. Sílvio Roberto Taffarel
Unilasalle

Prof.^a Dr.^a Karen Cristina de Jesus Pires
UNISINOS/DNPM

Prof. Carlos Hoffmann Sampaio
UFRGS

DEDICATÓRIA

Ao Marcelo e à Mariana com amor.

AGRADECIMENTOS

Pela oportunidade de desenvolvimento e de crescimento, os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que de alguma maneira colaboraram para a elaboração deste trabalho, em especial:

Ao Professor Rubens Muller Kautzmann, pela amizade, confiança, orientação e apoio ao longo desta pesquisa; ao Professor Luis Felipe Silva Oliveira, pela constante ajuda, e o aprendizado que me proporcionou; à Andréia Gislaine de Mello, pela amizade e pelo apoio constante;

Ao Laboratório de Estudos Ambientais e Desenvolvimento Nanotecnológico (LEADN) do Centro Universitário La Salle – UNILASALLE, pela qualidade dos recursos e estrutura indispensáveis para a realização desta pesquisa;

Ao Centro Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao UNILASALLE pelo apoio financeiro e pela oportunidade;

À pesquisadora Andréa Sander do Serviço Geológico do Brasil – (CPRM) e à Doutora Karen Pires do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) pelas descrições petrográficas da amostra;

Ao Doutor Marcos Leandro Silva Oliveira da Unidade de Raios X – da Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico (RIAIDT), Universidad de Santiago de Compostela – Espanha, pela análise mineralógica da amostra;

Ao Doutor Oriol Font do Instituto Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) do Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) – Espanha, pelas análises químicas e de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da amostra;

À pedreira Sindicato da Indústria de Extração de Pedreiras de Nova Prata pelo fornecimento da amostra;

Aos colegas pesquisadores do LEADN pelo excelente ambiente de trabalho, pelas importantes sugestões, e apoio técnico; e,

Acima de tudo ao meu marido Marcelo e à minha filha Mariana, que me deram a capacidade infinita para vencer todos os obstáculos encontrados no decorrer do caminho.

Muito Obrigada!

RESUMO

As características geoquímicas e mineralógicas de um resíduo de rocha vulcânica ácida, neste trabalho denominado pó de rocha, proveniente da instalação de britagem do Distrito Mineiro de Nova Prata, estado do Rio Grande do Sul (RS), Brasil, foram investigadas. Nesta região cerca de 52.400 m³ de resíduos de mineração são gerados por ano, sem uma destinação adequada. Os nutrientes potencialmente disponíveis às plantas foram avaliados através de ensaios de lixiviação reproduzidos em laboratório. Os ensaios de lixiviação de nutrientes foram realizados em água de Milli-Q, solução de ácido cítrico 1% e 2% (AC), e solução de ácido oxálico 1% e 5% (AO). O conteúdo total e lixiviável de 57 elementos foram determinados por espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). Na composição química da amostra encontram-se presentes vários óxidos como CaO, K₂O, SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅, Fe₂O₃. A análise por difração de raios-X (DRX) mostrou-se muito útil na identificação dos minerais presentes no pó de rocha estudado, fazendo com que fosse possível a comparação da composição química, a fim de certificar tais resultados. Os espectros obtidos permitiram a identificação precisa dos minerais como quartzo, anortita, sanidina, cristobalita e augita. As concentrações de todos os elementos estudados foram menores que 1,0 mg/kg nos ensaios de lixiviação em água de Milli-Q, evidenciando uma baixa solubilidade da amostra. Os ensaios de lixiviação em meios ácidos, permitiram verificar que as maiores frações lixiviáveis de todos os elementos estudados encontram-se nos lixiviados de AO 1%.

Palavras-chave: Rocha vulcânica ácida. Resíduo de mineração. Rochagem. Disponibilidade de nutrientes. Caracterização de partículas.

ABSTRACT

Mineralogical and geochemical characteristics of volcanic rock residue, from a crushing plant in the Nova Prata Mining District, State of Rio Grande do Sul (RS), Brazil, in this work named rock powder, were investigated in view of its potential application as soil ammendment in agriculture. About 52,400 m³ of mining waste are generated annually in the city of Nova Prata without a proper disposal. The nutrients potentially available to plants were evaluated through leaching laboratory tests.

Nutrient leaching tests were performed in Milli-Q water; citric acid solution 1% and 2% (AC); and oxalic acid solution 1% and 5% (AO). The bulk and leachable contents of 57 elements were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). Mining waste were made up by CaO, K₂O, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, and P₂O₅. The analysis by X-ray diffraction (XRD) showed the major occurence of quartz, anorthite, cristobalite, sanidine, and augite. The water leachable concentrations of all elements studied were lower than 1.0 mg/kg, indicating their low solubility. Leaching tests in acidic media yield larger leachable fractions for all elements being studied are in the leachate of the AO 1%.

Keywords: Acid volcanic rock. Mining waste. Stonemeal. Nutrient availability. Characterization of particles.

APRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta Dissertação de Mestrado, intitulada “**AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO PÓ DE ROCHA VULCÂNICA ÁCIDA DO DISTRITO MINEIRO DE NOVA PRATA – RS, BRASIL, VISANDO APLICAÇÃO NA AGRICULTURA COMO REMINERALIZADOR DE SOLOS**”, foi desenvolvida entre Março de 2013 e Novembro de 2014 no Laboratório de Estudos Ambientais e Nanocompósitos do Centro Universitário La Salle - Unilasalle Canoas, com financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) em colaboração com a Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico (RIAIDT), Universidad de Santiago de Compostela – Espanha; Instituto Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA) do Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Barcelona – Espanha; Serviço Geológico do Brasil – (CPRM), Porto Alegre, RS - Brasil. A autora recebeu bolsa de Desenvolvimento Tecnológico e Industrial (DTI) do CNPq e Bolsa de mestrado da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

A Dissertação é composta das seguintes partes:

- Capítulo I: Aspectos introdutórios

Trata sobre os aspectos introdutórios, objetivos, revisão bibliográfica, metodologia.

- Capítulo II, III: Resultados na forma de artigo científico aceito para publicação e submetido para publicação.

Capítulo II. Artigo intitulado “A preliminary study of acid volcanic rocks for stonemeal application”, autores: Ramos, C. G.; Mello, A. G. de; Kautzmann, R. M. Aceito para publicação na Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management em março de 2014.

Capítulo III. Artigo intitulado “A preliminary evaluation of volcanic rock powder for application in agriculture as soil a remineralizer”, autores: Ramos, C. G.; Querol, X.; Oliveira, M. L. S.; Pires, K; Kautzmann, R. M.; Oliveira, L. F. S. A ser submetido

- CAPÍTULO IV: Considerações finais

Apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Ácido Cítrico

AO – Ácido Oxálico

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

DRX – Difração de raios-X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

ESALQ - Escola Superior da Agricultura Luiz de Queiroz

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução

ICP-AES - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	2
OBJETIVOS	5
Objetivo Geral	5
Objetivos Específicos	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
Rochagem	6
Nutrientes Minerais	8
Solos e rochas da Formação Serra Geral	9
METODOLOGIA	11
Área de estudo	11
Caracterizações mineralógicas do pó de rocha	13
Caracterizações químicas e mobilidade dos elementos	14
Ensaio de lixiviação	15
REFERÊNCIAS	18
CAPÍTULO II	23
Resultados na forma de artigo científico aceito para publicação.	
CAPÍTULO III	30
Resultados na forma de artigo científico submetido.	
CAPÍTULO IV	54
CONCLUSÕES	55
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	56

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO,
OBJETIVOS,
REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA,
METODOLOGIA.

INTRODUÇÃO

O tema deste estudo corresponde à avaliação do pó de rocha vulcânica ácida para aplicação da técnica de rochagem. Esta técnica é definida como uma prática agrícola de incorporação de rochas e/ou minerais ao solo. Sendo a aplicação de calcário e de fostafo natural práticas independentes da técnica de rochagem (LEONARDOS et al., 1976). E também como um tipo de remineralização (LEONARDOS, 2000), na qual o pó de rocha é utilizado para rejuvenescer solos pobres ou lixiviados, na busca de equilíbrio da fertilidade, na conservação dos recursos naturais e na produtividade sustentável. Sendo assim, pode configurar uma técnica alternativa apropriada para ajudar na diminuição do uso de produtos químicos, principalmente incorporados em formas extremamente solúveis, como é o caso dos adubos em formulações nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) (PINHEIRO e BARRETO, 1996; THEODORO, 2000). Com isso, este método alternativo ou complementar de fertilização, pode ser o mais indicado para pequenas propriedades, principalmente na agricultura familiar.

Os efeitos gerados pela adubação utilizando pó de rocha podem se estender por até quatro ou cinco anos consecutivos devido à disponibilização lenta dos nutrientes (THEODORO, 2000). Com isso, o estudo e desenvolvimento de novos fertilizantes têm crescido nos últimos anos e a rochagem tem apresentado vantagens, devido principalmente aos custos, transformação de resíduos em produtos e ampliação de mercado para novos produtos de pedreiras (LOUREIRO et al., 2009).

A aplicação de pó de rocha como remineralizador de solo está relacionada às suas características minerais e a sua interação com o meio no qual será aplicado, visando melhorar as condições de fertilidade do solo (THEODORO, 2000).

Segundo Melamed et al., 2005, a rochagem é uma prática utilizada há muitos anos, consistindo na aplicação de pó de rochas diretamente no solo como fonte de nutrientes. E, com o passar do tempo, libera nutrientes e promove o aumento da capacidade de troca de cátions dos solos, devido a formação de novos minerais de argila durante o processo de alteração mineral. Adicionalmente, melhorando as características físico-químicas do solo, minimizando os impactos ambientais e reduzindo os custos gerados pelo uso de fertilizantes sintéticos, que podem tornar inviável a atividade agrícola em pequenas propriedades.

Como o Brasil é um dos maiores produtores agrícolas mundiais e vem apresentando uma demanda crescente nos últimos anos, o uso de fertilizantes tem se intensificado com a finalidade de aumentar a produtividade. Consequência disso é o déficit na balança comercial do setor de

minerais industriais, devido ao grande volume de importação de fertilizantes fosfatados, potássicos e sulfúricos (OLIVEIRA e FERREIRA, 2007).

A principal reserva nacional de fosfato está localizada no município de Tapira (MG) com aproximadamente 1 bilhão de toneladas de minério somando 337 milhões de toneladas de P_2O_5 o que representa aproximadamente 0,72% das reservas mundiais (SOUZA e CARDOSO, 2008).

No Brasil, as principais reservas de sais de potássio estão localizadas em Sergipe e no Amazonas. No Sergipe, em Taquari/Vassouras e Santa Rosa de Lima, as reservas oficiais de silvinita, em 2013, totalizaram 482,6 milhões de toneladas, com teor médio de 9,7% de K_2O . Também em 2013, na localidade de Santa Rosa de Lima situada 16 km a oeste de Taquari-Vassouras foi dimensionada uma reserva de aproximadamente 66,9 milhões de toneladas de minério "in situ" (15,48 milhões de toneladas de K_2O), considerando a camada principal. Ainda em Sergipe, as reservas totais de carnalita, possuem teor médio de 10,40% de KCl, e alcançam cerca de 14,4 bilhões de toneladas.

No Amazonas, nas regiões de Fazendinha, Arari, e Nova Olinda do Norte, as reservas oficiais de silvinita somam mais de um bilhão de toneladas, com teor médio de 18,47% de K_2O (BRASIL, 2013). O potássio produzido no Brasil é quase integralmente utilizado como fertilizante, em torno de 95%, sendo 90% sob a forma de cloreto de potássio (OLIVEIRA e FERREIRA, 2007).

A maioria das regiões brasileiras possui reservas de rochas vulcânicas ácidas, ricas em elementos como fósforo, cálcio e magnésio.

O Brasil é um dos poucos países do mundo com potencial para ampliar sua produção agrícola, seja pelo aumento de produtividade, ou pela expansão da área cultivável. Sendo assim, o presente estudo contribuirá, não somente para uma maior oferta de alimentos no contexto mundial, mas também para atender à crescente demanda interna de sua população. Adicionalmente, o Governo brasileiro está estimulando a busca de alternativas de rotas para a produção de fertilizantes. Na área mineral são pesquisadas as rochas e minerais portadores de nutrientes que possam ser usados como fonte alternativa, em complementação ou substituição ao uso dos fertilizantes convencionais. De acordo com os estudos de Ramos et al., 2014 e Nunes et al., 2014 os minerais das rochas vulcânicas ácidas de Nova Prata são compostos principalmente por silício, alumínio, ferro, manganês, magnésio, sódio, potássio e cálcio.

Um dos fatores que justifica o uso de pó de rocha vulcânica ácida na agricultura refere-se principalmente à possibilidade de reduzir o uso de fertilizantes químicos. Estudos

evidenciam que a economia no custo de produção pode atingir até 50% com o uso da rochagem (THEODORO, 2000).

O pó de rocha em geral, é um material de baixo custo e de produção descentralizada, sendo recomendável para a remineralização de solos (GILLMAN, 1980).

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Caracterização de pó de rocha vulcânica ácida proveniente de uma usina de britagem para aplicação em rochagem.

Objetivos Específicos

Entre os componentes principais do trabalho descrito nesta dissertação de mestrado estão:

1. Caracterizar um resíduo de rocha vulcânica ácida do município de Nova Prata – RS.
2. Avaliar, de forma comparativa testes de lixiviação de pó de rocha, através de ensaios em laboratório, sua potencialidade de disponibilizar macro e micronutrientes que poderão contribuir para a fertilidade dos solos.
3. Embasar futuros estudos de utilização do pó de rocha na substituição de fertilizantes químicos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Rochagem

A rochagem, remineralização do solo e “petrofertilização” são termos utilizados para designar a técnica de fertilização do solo empregando o processo natural de aplicação de pó de rocha (MACHADO et al., 2009).

A adição de pó de rocha promove o rejuvenescimento do solo agrícola, pois na medida em que os minerais da rocha, por meio das ações do intemperismo são alterados, os seus nutrientes serão disponibilizados.

O grau elevado de moagem promove a liberação de macro e micronutrientes, quando o pó de rocha é incorporado ao solo e recebe a ação biológica e de ácidos orgânicos.

Experimentos e pesquisas sobre a utilização de pó de rochas como fertilizante, vem sendo realizados desde o século XVIII. James Hutton, considerado o instituidor das ciências geológicas, não só recomendava como ele próprio empregava um misto de argila e calcário, e rochas similares em sua propriedade na Escócia para que aumentasse a fertilidade do solo (BAKEY, 1967).

Na obra de Lacroix em 1922, o autor já apontava ao potencial de nutrientes contidos na maioria das rochas (LACROIX, 1922).

Na América do Norte, Graham (1941) sugeria o uso de plagioclásio como fonte de cálcio baseado em dados experimentais e Keller (1950) apontava para a potencialidade de dezenas de tipos de rochas como fonte de potássio, cálcio e micronutrientes, tendo sido desde então defensor da prática de rochagem.

No Congo, D’Hotman de Vulliers (1947) recomendava o uso de pó de rocha basáltica para remineralização de solos exauridos. O estudo baseou-se em uma série de extensos experimentos em campo, que mostraram um aumento considerável na produção de cana-de-açúcar, recuperando o custo da aplicação de 71 toneladas por hectare com o aumento da produção após quatro cultivos.

Evans (1947) obteve aumento de 33,7% e 56,7% na produção de matéria seca com o cultivo de aveia em vasos, aplicando pó de rocha basáltica nas proporções de 247 e 497 t/ha, respectivamente.

Na década de 60 foi instaurada na América Latina e na Ásia a Revolução Verde, defendendo a ideia da produção de alimentos em larga escala, através do manuseio do solo com intensa utilização de insumos industriais, irrigação e mecanização agrícola. Esse movimento

foi motivado pelo risco de uma crise mundial na produção de alimentos, pelo aumento da população mundial e por uma perspectiva pessimista quanto a disponibilidade de alimentos no mundo (ALMEIDA e NAVARRO, 1998).

O consumo de insumos agrícolas, como os fertilizantes químicos, tem alcançado preços que comprometem o equilíbrio do setor no Brasil, um país agrícola e dependente da importação de matéria prima de fertilizantes e com solos de baixa fertilidade que são, em sua maioria, ácidos e com deficiências generalizadas de nutrientes, principalmente o fósforo e potássio (SANCHES e SALINAS, 1981).

No Brasil, Ilchenko e Guimarães (1953) destacaram a potencialidade das rochas de Cedro do Abaeté, Serra da Mata da Corda e Poços de Caldas em Minas Gerais.

Fraya (1952) realizou sondagens para avaliar fonolitos, com elevados teores de K₂O para aproveitamento como pó de rocha para ser aplicado como fertilizante ao solo.

Na década de 80, o químico alemão Justus Von Liebig, chegou à conhecida fórmula NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) e deu início à era dos fertilizantes químicos (PINHEIRO, 2003; MAAR, 2006). No mesmo período, Julius Hensel propôs em seu livro, Pães de Pedra, que o pó de rochas faria o mesmo efeito sem desequilibrar o meio ambiente e, ainda, com baixos custos. Essa nova prática foi reconhecida por apenas alguns agricultores e além de seu livro ter sido processado, foi censurado (PINHEIRO, 2003). Somente em 1997 seu livro foi reeditado, aproveitando-se da preocupação com a qualidade nutricional e com a segurança dos alimentos.

Na obra de Kavaleridze (1978), consta que as rochas basálticas predominantes na região sul do Brasil são ricas em silício, cálcio, magnésio e potássio, recomendando transformá-las em pó para aplicação em rochagem.

Motta e Feiden (1992) estudaram basaltos em experiência na Universidade Federal do Paraná e constataram que a aplicação de 40 t/ha de pó de basalto foi suficiente para elevar o teor de fósforo disponível, do nível muito baixo para nível suficiente, comportando-se como uma adubação corretiva do solo.

Kiehl (2002) realizou pesquisas na Escola Superior da Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) de Piracicaba em São Paulo, Brasil e observou que a utilização do pó de rocha basáltica para a correção do solo trouxe resultados positivos, tornando-se uma alternativa favorável aos agricultores, recomendando utilizar de 50 a 100 toneladas de pó de basalto por hectare em solos pobres para torná-los férteis.

Embora seja uma técnica antiga, a rochagem ainda não é amplamente utilizada, devido aos longos tempos requeridos para a produtividade quando comparada à utilização de fertilizantes industrializados. No entanto, nos países em desenvolvimento, o alto custo desses

fertilizantes e o baixo poder financeiro do pequeno agricultor, vêm ajudando a aumentar a utilização da rochagem como alternativa para o aumento da fertilidade dos solos.

A disponibilização dos nutrientes da rede cristalina das rochas ocorre pela ação de ácidos orgânicos produzidos por plantas e microorganismos no solo (MORAES, 2004). Para se tornar fonte de nutrientes, as partículas de rocha devem sofrer processos de intemperismo. Esses processos são complexos e dependem principalmente da composição química e mineralógica da rocha, granulometria, tempo de reação e fatores do solo, como pH e atividade biológica. Portanto, a associação da rocha com materiais que apresentem grande atividade biológica, tais como os esterco animais, pode influenciar no processo de alteração dos minerais, porém pouco se sabe sobre o efeito desses materiais sobre a dissolução das rochas cominuídas (STRAATEN, 2002).

Nutrientes Minerais

O conteúdo mineral de uma planta não ultrapassa 1,5% de seu peso fresco. Estes nutrientes minerais/agronutrientes tem o papel de constituir as estruturas celulares, participar como reativos ou catalisadores nos mecanismos bioquímicos da vida vegetal (EPSTEIN, BLOOM, 2006). Estão divididos em duas grandes categorias: os macronutrientes necessários em maiores quantidades pelas plantas, e os micronutrientes que participam em quantidades menores, podendo não ter função específica para o desenvolvimento e manutenção da planta.

A nutrição mineral adequada das culturas é um fator relevante e decisivo para a produção de alimentos em quantidade e com qualidade, e é do solo que as plantas retiram estes nutrientes. Alguns solos necessitam ser adubados quimicamente e o complemento nutritivo normalmente aplicado compreende os principais macro-nutrientes - NPK (nitrogênio, fósforo e potássio). A indústria de fertilizantes produz também adubos aditivados com nutrientes minerais específicos a certas culturas. Porém, pouco é divulgado sobre os efeitos dos nutrientes minoritários na produção agrícola e qualidade do alimento. Esta pesquisa não irá discutir o comportamento bioquímico dos nutrientes, mas sim avaliar os nutrientes minerais encontrados e disponibilizados pela rocha cominuída, por tratar-se de informações básicas ao estudo da aplicação de pó de rocha em solos.

Solos e rochas da Formação Serra Geral

Os solos fazem parte de um sistema trifásico, constituído de uma fase sólida mineral, uma fase aquosa onde os nutrientes estão disponíveis para serem assimilados pelas plantas e uma fase gasosa ou de aeração, importante para que ocorram os processos biológicos e bioquímicos entre raiz e solo. A fase orgânica (húmus) está associada à fase sólida mineral.

Os solos da Serra Gaúcha que recobrem a metade norte do estado são originados do intemperismo de sua matriz de rochas vulcânicas.

Os nutrientes minerais de um solo foram gerados pela decomposição ou intemperismo das diferentes rochas da crosta terrestre. Entre os minerais consistentes das rochas uma grande parcela possui em suas estruturas cristalinas agronutrientes. Em maior ou menor grau estes minerais, quando expostos à ação do ambiente, principalmente da água, se alteram em minerais argilosos, e assim liberam e disponibilizam ao solo os nutrientes minerais necessários às plantas. Segundo Theodoro e Leonardos, (2011) as rochas vulcânicas são as mais testadas e com maiores possibilidades de fornecimento de nutrientes para o solo, especialmente fósforo, cálcio, magnésio, além de outros micronutrientes.

Há cerca de 138 MA (milhões de anos) atrás o continente Gondwana se rompeu na América do Sul e África, o que foi acompanhado do extravasamento de lavas que recobre a Bacia do Paraná na América do Sul e a Bacia de Etendeka na África. Na Bacia do Paraná estas rochas vulcânicas compreendem a Formação Serra Geral (ROISEMBERG e VIERO, 2002; JUCHEM et al., 2007).

No Distrito Mineiro de Nova Prata são encontradas rochas vulcânicas básicas, intermediárias e ácidas (SANTOS, et al., 1998). No topo e parte mediana do platô as rochas ácidas ocorrem intercaladas com rochas básicas e intermediárias. Na base ocorrem somente rochas básicas e intermediárias. As rochas básicas e intermediárias são constituídas de basaltos e andesitos de cores cinza ao cinza escuro, predominantemente maciço. As rochas vulcânicas ácidas são riolitos e riodacitos de granulação fina a média, com cores do escuro ao cinza claro, podendo apresentar tons verdes a castanho (NARDY et al., 2008). Estas rochas apresentam feições de diaclasamento horizontal, e são procuradas para a extração de “lajes de basalto”. De modo geral, as rochas vulcânicas ácidas do tipo Palmas (ATP), possuem forte deslocamento ígneo, como mostra a Figura 1 ocorrendo em platôs bem definidos.

Figura 1 – Afloramento da rocha ATP no platô de Nova Prata (RS).



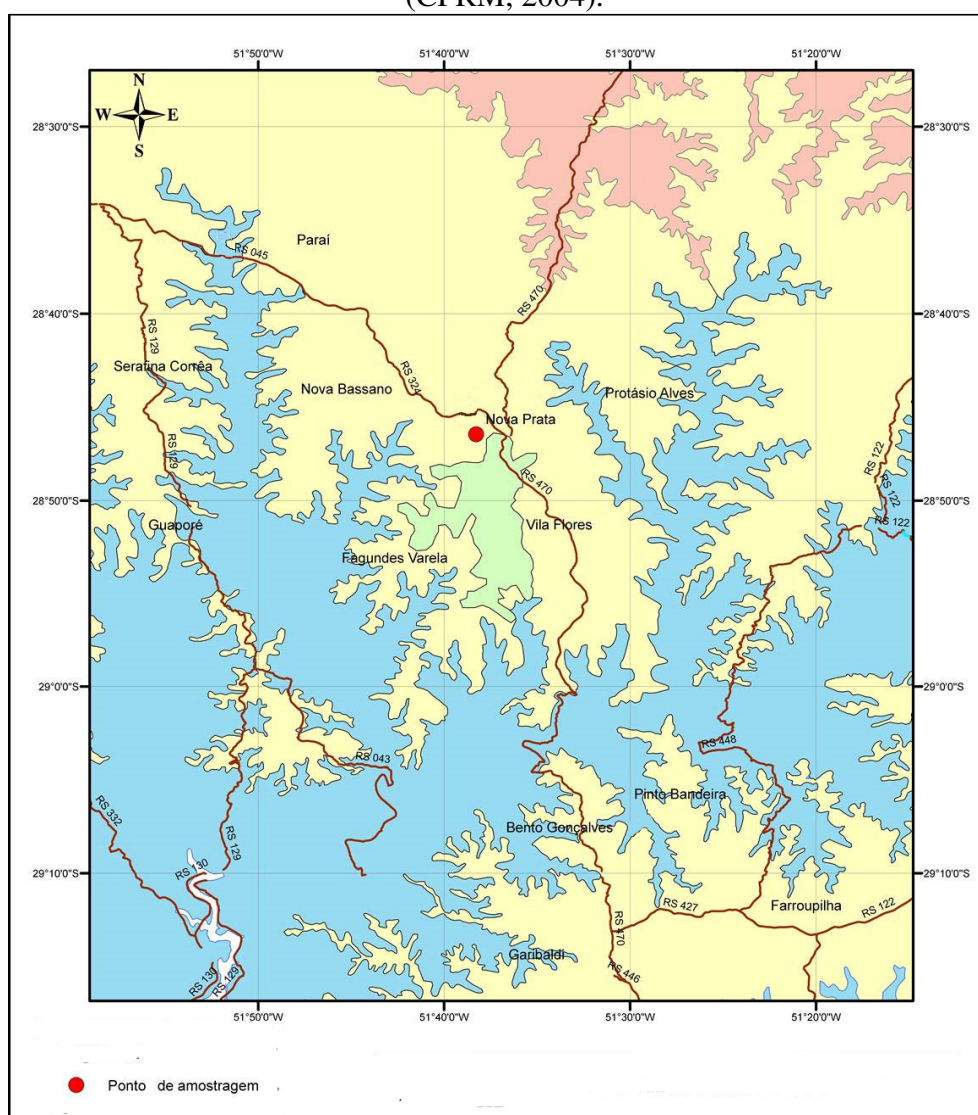
Fonte: Autoria própria.

METODOLOGIA

Área de estudo

A amostra foi obtida da pedreira Sindicato da Indústria de Extração de Pedreiras de Nova Prata (latitude: $28^{\circ}46'27,37''\text{S}$ e longitude: $51^{\circ}38'16,61''\text{W}$). Estes resultados permitiram uma avaliação preliminar do potencial do material amostrado na técnica de rochagem. A região de Nova Prata, RS (Figura 2) é caracterizada geologicamente por apresentar uma grande distribuição de rochas básicas e ácidas da Formação Serra Geral.

Figura 2. Mapa de localização do ponto de coleta da amostra sob base geológica (CPRM, 2004).



Autoria: Diego S. Medeiros e Fagner T. C. de Sá

No município de Nova Prata, cerca de 52.400 m³ de resíduos de mineração são gerados por ano (Figura 3). No entanto, somente uma fração desses resíduos é destinada à produção de brita e o restante permanece na pedreira sem uma disposição adequada (TOSCAN et al., 2007).

Figura 3. Vista da pedreira no Distrito Mineiro de Nova Prata – RS. A esquerda uma das pilhas de retalhos rejeitados.



Fonte: Autoria própria.

Nesta região apenas uma mineradora de brita comercializa o pó em fração granulométrica <0.6-mm.

O resíduo de rocha vulcânica ácida corresponde aos derrames vulcânicos, que são ácidos na posição superior do derrame vulcânico, em geral e possuem mesmo padrão de distribuição. Esta litologia foi descrita por Nardy et al. (2008) como pertencente ao Grupo Palmas da Formação Serra Geral.

O trabalho de campo foi realizado, incluindo uma exploração abrangente e detalhada da área de estudo composta por plagioclásios e piroxênios que mostram composição semelhante na ampla extensão das rochas vulcânicas (RAMOS et al., 2014). Para este estudo, foram coletadas usando uma pá de polipropileno, cinco incrementos aleatórios (4 kg) de resíduo de rocha vulcânica ácida, a partir de cada pilha de resíduos, que foram posteriormente transferidos para sacos de polipropileno limpos. Estes incrementos foram então misturados, resultando em uma amostra de partida de 20 kg que foi submetida a uma homogeneização e subsequente quarteramento de acordo com métodos convencionais para partículas minerais (OLIVEIRA e AQUINO, 2007), resultando em duas porções de 10 kg cada. Uma porção (10 kg) foi novamente quarterada, resultando em dez amostras de cerca de 1 kg que foram armazenadas em sacos plásticos e aleatoriamente selecionadas para usar neste trabalho (armazenado em embalagens de polipropileno em um sistema a seco). A Figura 4 mostra a vista da usina de britagem onde foi feita a amostragem do pó de rocha.

Figura 4. Unidade de britagem de coleta do pó de rocha, Nova Prata – RS.



Fonte: Autoria própria.

Caracterizações mineralógicas do pó de rocha

A mineralogia cristalina foi avaliada através de difração de raios-X em pó na Unidade de Raios X - RIAIDT da Universidade de Santiago de Compostela (Espanha). A amostra foi ligeiramente homogeneizada e compactada no suporte de amostras para assegurar o nivelamento da superfície necessário para esta técnica. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips PW1710 com goniômetro vertical PW1820/00 e gerador Enraf Nonius FR590. O instrumento foi equipado com um monocromador de grafite, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) gerada a 40 kV e 30 mA. O padrão de difração de raios-X de pó (DRXP) foi registrado através da medição da resposta de cintilação com radiação $\text{Cu K}\alpha$ versus o valor 2θ em uma faixa de 2θ de $2-65^\circ$, com um tamanho de passo de $0,02^\circ$ e intervalo de contagem de 3s por etapa. A semi-quantificação das fases cristalinas individuais (minerais) da amostra foi determinada usando o programa Match! Copyright © 2003-2011 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Alemanha.

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) permitiu a visualização direta de minerais. A morfologia, a estrutura e a composição química dos minerais foram investigadas usando um microscópio eletrônico de varredura Modelo Quanta 200 no Institute of Environmental Assessment and Water Research, Barcelona. A MEV-FEG foi

equipada com um espectrômetro de raios-X de energia dispersiva (EDS). A distância de trabalho do MEV-FEG/EDS foi de 5-10 mm, tensão de feixe 5-20,0 kV, abertura 6 e tamanho do ponto 5 ou 5.5 microns. Esse equipamento possibilitou estudar especialmente as morfologias e composições químicas aproximadas tanto dos minerais como das fases amorfas de até 50nm com boa qualidade de resolução de imagem e obtenção da composição química aproximada mediante EDS.

As análises petrográficas foram realizadas na Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), RS, Brasil em microscópio de luz transmitida, da marca Nikon, modelo Eclipse - 50iPOL, com cinco objetivas com correção ao infinito, com os aumentos de 25; 40; 100; 200 e 400 vezes, trinocular, com captura de imagens integrada e qualidade de imagem de 10 megapixel.

Caracterizações químicas e mobilidade dos elementos

A composição química da amostra foi determinada por fusão com LiBO_2 seguida por análise de Fluorescência de raios-X em um espectrômetro da marca Philips, modelo PW1480 para determinação dos elementos majoritários.

A amostra de pó de rocha foi digerida em ácido em duas etapas (QUEROL et. al., 1997); esta consistiu de um extrato quente de HNO_3 seguido por $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$, a solução resultante foi então analisada no Institute of Environmental Assessment and Water Research, Barcelona, por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado - (ICP-AES) para determinar os elementos majoritários e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para determinar as concentrações de elementos-traço.

Os ensaios de lixiviação são utilizados para determinar ou avaliar a estabilidade química dos resíduos, quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de mobilização de seus nutrientes. Assim, este ensaio procura reproduzir em laboratório os fenômenos de arraste, diluição e de dessorção que ocorrem pela passagem de água através de um resíduo, quando disposto no meio ambiente. Tal ensaio pode representar vários anos do fenômeno natural de lixiviação (ARROIO, 1984). Os ensaios de lixiviação com soluções ácidas têm a função de reproduzir o ambiente do solo durante a assimilação dos nutrientes pelas raízes das plantas.

Na avaliação da lixiviabilidade do material, foi feita uma comparação entre a concentração do nutriente no lixiviado e no resíduo bruto. Estes valores indicam a porção de resíduo liberada para o meio. O ensaio de lixiviação sofre interferência da temperatura, do tipo

de solução lixiviante, da relação resíduo/lixiviante, do número de extrações, da superfície específica do resíduo e do grau de agitação utilizado no ensaio (CHAMIE, 1994).

A fim de estudar a lixiviação de elementos, o teste de lixiviação em conformidade com a EN 12457-2 (PT 2002) foi aplicado para a amostra testemunha. Este ensaio de lixiviação foi realizado a uma razão de líquido para sólido (L/S) de 10 L/ kg, com 24 h de tempo de agitação em água de Milli-Q como agente de lixiviação.

Os ensaios de lixiviação dos nutrientes presentes na amostra foram realizados em água de Milli-Q (testemunha) e em cinco soluções ácidas, em faixa granulométrica <0.1-mm. As concentrações de elementos maiores e elementos-traço dos lixiviados foram determinadas por meio de ICP-MS e ICP-AES. O pH de cada lixiviado também foi aferido (com um pHmetro DM-2P da Digimed) para traçar as relações entre este parâmetro e os elementos lixiviáveis. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Ensaio de lixiviação

O desenvolvimento desta pesquisa foi baseado em seis metodologias de lixiviação (Tabela 1).

Tabela 1. Composição das soluções extratoras, processos e metodologias utilizados na lixiviação de nutrientes.

Extrator	Composição da solução extratora	Concentração (mol.l ⁻¹)	Quantidade de amostra (g)	Quantidade de solução (ml)	Agitação (rpm)	Período de agitação (min)	Metodologia
1	Água Milli-Q		1	10	60	1440	(EN 12457-2, 2002)
2	AC	0.02	5	500	40	30	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) 2007.
3	AC	0.02	5	100	40	1440	Adaptada de MAPA, 2007
4	AC	0.01	5	50	300	1440	(Silva, 2009)
5	AO	0.05	5	50	300	1440	Adaptada de Silva, 2009
6	AO	0.01	5	100	300	1440	(Silva, 2009)

Segundo Castilhos e Meurer, (2001), nos últimos anos, foram realizados estudos com a intenção de quantificar as taxas de liberação de nutrientes de fontes minerais para a nutrição de plantas. Nestes estudos foram utilizadas resinas trocadoras de cátions, soluções salinas diluídas e tetrafenilborato de sódio, ácidos orgânicos de baixo peso molecular como, por exemplo, o ácido cítrico e oxálico. Estes ácidos podem facilitar a intemperização de minerais pela formação de complexos metalorgânicos além de serem naturalmente produzidos pelas plantas na rizosfera (região da raiz). Diante disto, estes ácidos foram utilizados neste estudo como soluções extratoras.

Embora um mineral possa ter um teor elevado de nutrientes e, conseqüentemente, venha a ser considerado um fertilizante alternativo em potencial, estes nutrientes podem não estar totalmente disponíveis aos extratores. Portanto, os extratores irão estimar o elemento “disponível”, ou seja, uma indicação parcial (ou proporcional) da quantidade do que a planta poderá absorver. Dessa forma, pode-se considerar necessário algum tipo de modificação estrutural deste mineral de modo a tornar o nutriente mais acessível ao processo de extração. De acordo com Bigham et al. (2001), alguns organismos são capazes de promover intemperismo nas rochas através da secreção de ácidos orgânicos de baixo peso molecular. O ácido oxálico, por exemplo, é um agente eficiente para a extração de cátions octaédricos de rochas através da combinação de ataque protônico e reações de complexação.

REFERÊNCIAS

- ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo**. SBCS, Viçosa, 2009.
- ALMEIDA, J.; NAVARRO, Z. **Reconstruindo a agricultura: ideias e ideais na perspectiva do desenvolvimento sustentável**. Porto Alegre: UFRGS, 1998.
- ARNON D. I.; STOUT P. R. **The essentiality of certain elements in minute quantity for plant with special reference to copper**. Plant Physiol. 14(2):371-375, 1939. Retrieved September 14, 2014 from <http://www.plantphysiol.org/content/14/2/371.full.pdf+html>.
- ARROIO, L. A., HIGA, O. P. **Teste de Lixiviação: descrição e análise de diferentes métodos**. Grupo SIDERBRÁS, 1984.
- BAKEY, E. B. James Hutton – **The founder of modern geology**. New York, 1967.
- BIGHAM, J. M., BHATTI, T. M., VUORINEN, A., TUOVINEN, O. H. Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. **Hydrometallurgy**, 59, 301 – 309, 2001.
- BLUM, W.E.H.; HERBINGER, B.; MENTLER, A.; OTTNER, F.; POLLAK, M.; UNGER, E.; WENZEL, W.W. Zur Verwendung von Gesteinsmehlen in der Landwirtschaft. In: **Chemisch-mineralogische Zusammensetzung und Eignung von Gesteinsmehlen als Duengemittel**. Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, 152: 421-425, 1989.
- BOLLAND, M.D.A.; BAKER, M.J. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, 56, 59-68, 2000.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral Brasileiro 2013**. Brasília: DNPM, 2013. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=9273 Data de acesso: 04/09/2014.
- BRASIL. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. **Instrução Normativa SDA Nº 28, de 27 de Julho de 2007**. Diário Oficial da União de 31/07/2007c, Seção 1, p. 11.
- BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 420 de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF 31 de dezembro de 2009.
- CASTILHOS, R.M.V; MEURER, E.J. Cinética de Liberação de Potássio dm Planossolo do Estado do Rio Grande do Sul, **Cienc. Rural** vol.31 no.6
- CHAMIE, S. **Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matriz de cimento**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.

CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo: sistema de informações geográficas-SIG**. Escala 1:1.000.000. Brasília: CPRM, Programa Geologia do Brasil, 1 CD-ROM, 2004.

D' HOTMAN de VULLIERS, O. Sur des resultants d'études relatives a la rejuvenation de nos sols épuisés des region humides par incorporation de poussière basaltique. **Revue Agricole de l'île de Maurice**, 26, 1947.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. Mineral Nutrition of Plants: Principles and Perspectives. **Palgrave**. 2004.

ERNANI, P.R., ALMEIDA, J.A., SANTOS, F.C. **Potássio. Fertilidade do solo**, 1ª edição, Viçosa, Minas Gerais, p.551-594, 2007.

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

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION. **Characterization of waste – leaching – compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm**. EN 12457-2:2002.

EVANS, H. Investigations on the fertilizer value os crushed basaltic rock. In: **Mauritius Sugar Cane Research Station**, Annual report, 18, 227, 1947.

FAQUIN, V. **Nutrição Mineral de Plantas**, Lavras: UFLA / FAEPE, 2005.

FRAYA, R. Rochas potássicas – possibilidades de aproveitamento para a industria de adubos. **Min. Metal**, Rio de Janeiro, 1952.

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

GILLMAN, G. P.; BUEKKETT, D. C.; COVENTRY, R. J. A laboratory study of application of basalt dust to highly weathered soils: effects ion soil cation chemistry. **Australian Journal of Soil Research, Montpellier**, 39, 799-811, 2001.

GRAHAM, R. R. Colloidal organic acids as factors in the weathering of anorthite. **Soil Science**, 52, 291-295, 1941.

JUCHEM, P.L., STRIEDER, A.J., HARTMANN, L.A., BUM, T.M.M., PULZ, M., DUARTE, L.C., 2007, Geologia e mineralogia das gemas do Rio Grande do Sul. In: **Geociências**. Ld. (Ed.) 50 anos de geologia, pp.177-197.

KAUTZMANN, R.M (Coord.). Caracterização do pó de rocha da britagem de basaltos na região da APL Basaltos Nova Prata-RS, para aplicação em Rochagem: **Relatório 1**. (2011)

KAVALERIDZE, W. C. **Nossos solos: formação, vida dinâmica, tratamento e conservação**, Curitiba, 1978.

KELLER, W. D. **The principles of chemical weathering**. Colombia, 1950.

- KIEHL, E. J. Manual de compostagem: maturação e qualidade do compost. Piracicaba, 2002.
- ILCHENKO, V.; GUIMARÃES, D. **O processo de decomposição das rochas alcalinas do planalto de Poços de Caldas**. Univ. Minas Gerais, 1953.
- LACROIX, A. Mineralogie de Madagascar. Tomei-Geologie, **Mineralogie Descriptive**, 1-624, 1922.
- LEONARDOS, O.H.; FYFE, W.S.; KRONBERG, B.I. Rochagem: O método de Aumento da Fertilidade em Solos Lixiviados e Arenosos. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29. **Anais...** Belo Horizonte, pp. 137-145, 1976.
- LEONARDOS, O. H.; THEODORO, S. C. H.; ASSAD, M. L. Remineralization for sustainable agriculture: a tropical perspective from a Brazilian viewpoint. **Nutrient Cycling in agroecosystems**, 56, 2000.
- LOUREIRO, F.E. L; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. **Fertilizantes, agroindústria e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009.
- MAAR, J. R.; Justus Von Liebig, 1803-1873. Parte 1: Vida, personalidade, pensamento. **Química Nova**, São Paulo, 29 5, 1129-1137, 2006.
- MACHADO, R.V.; ANDRADE, F.V.; RIBEIRO, R.C.; RODRIGUES, R.R. Rejeitos de Rochas Ornamentais como Corretivo Alternativo e a Produção de Matéria Seca e Teores de Ca e Mg na Planta e no Solo. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, XXIII, 2009, Gramado, **Anais...**: Porto Alegre, UFRGS, 2009.
- MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. Piracicaba: CERES, 631p. 2006.
- MELAMED, R.; GASPAR, J.C.; MIEKELEY, N. **Pó-de-rocha como fertilizante alternativo para sistemas de produção sustentáveis em solos tropicais**. Série estudos e documentos, 72. 2005. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/serie_sed.htm>. Acesso em: 09 jul. 2014.
- MORAES, V. **Pó de rocha será nova fonte de potássio para agricultura**. <http://www.wmprapa.br/imprensa/noticias/2004/novembro/bn.2004-12-10.8734344609>. Acesso em 10/02/2014.
- MOTTA, A. C. V; FEIDEN, A. Avaliação do P em LE submetido a diferentes doses de basalto. **Agrárias**, Curitiba, 12, 47-54, 1992.
- NARDY, A. J. R.; MACHADO, F. B.; OLIVEIRA, M. A. F. de. As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e Considerações geoquímico-estratigráficas. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 38, n. 1, p. 178-195, 2008.
- NUNES, JÉSSICA MARIA GREGORY. **Caracterização de resíduos e produtos da britagem de rochas basálticas e avaliação da aplicação na rochagem**. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração) - Centro Universitário La Salle – Canoas, 2012.

NUNES, J.M.G., OLIVEIRA, C., KAUTZMANN, R.M.. Evaluation of the natural fertilizing potential of basalt dust wastes from the mining district of Nova Prata (Brazil). **Journal of Cleaner Production**. Vol. 73, online, 2014.

OLIVEIRA, M. L. M; AQUINO, J. A. Amostragem. IN: **Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, p. 3-34, 2007.

OLIVEIRA, B.R.G., FERREIRA, G.E. “Panorama brasileiro dos principais minerais industriais utilizados na produção de fertilizantes.”, **Anais...**: CETEM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

OSTERROHT, M. V. Rochagem Para Quê? **Revista Agroecologia Hoje**, Botucatu, 20, 12-15, 2003

PINHEIRO, S. BARRETO, S. B. “**MB-4**”: **Agricultura sustentável, trofobiose e biofertilizantes**. Porto Alegre, 1996.

PINHEIRO, S. A exumação do cadáver no armário: In: Rochagem-I: adubação com rochas silicatadas moídas. **Agroecologia hoje**, 20, 2003.

QUEROL, X., WHATELEY, M.K.G., FERNANDEZ-TURIEL, J.L., TUNCALI, E., 1997. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, central Anatolia, Turkey. **International Journal of Coal Geology** 33, 255–271.

RAMOS, C.G.; MELLO, A.G.; KAUTZMANN, R.M. A preliminary study of volcanic rocks for stonemeal application. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**.(aceito para publicação) 19/03/2014.

ROISEMBERG, Ari; VIERO, Antônio Pedro. O vulcanismo Mesozóico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul. In: HOLZ, Michael; DE ROS, Luiz Fernando (org.). **Geologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CIGO/UFRGS, 2002.

SANCHES, P. A.; SALINAS, J. Low-input Technology for managing Oxisols and Ultisoils in tropical America. **Advances in Agronomy**, 34, 279-406, 1981.

SANTOS, E.L., MACIEL, L.A.C., FILHO, J.A.Z. Distrito Mineiro de Nova Prata, **Distritos Mineiros do Estado do Rio Grande do Sul**. 1º Distrito – DNPM, p. 13-14, Porto Alegre, 1998.

SILVA, A. S. S. **Caracterização de flogopitito da Bahia como fertilizante alternativo de potássio**. Dissertação de Mestrado, IQ/ UFRJ, 72p, 2009.

SILVA, L. F. O.; IZQUIERDO, M.; QUEROL, X.; FINKELMAN, R. B. OLIVEIRA, M. L. S; WOLLENSCHLAGER, M; TOWLER, M.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; MACIAS, F. Leaching of potential hazardous elements of coal cleaning rejects, **Environ Monit Assess**, 175:109–126, 2011.

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

SOUZA, A. E., CARDOSO, V.R.S., 2008, DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, **Sumário Mineral**, 2008, disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/fosfato.pdf>.
Data de acesso: 12/12/2013.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 345p. 1989.

THEODORO, S. H. **Fertilização da terra pela terra: uma alternativa para a sustentabilidade do pequeno produtor rural**. Tese de Doutorado. Centro de Desenvolvimento Sustentável da Universidade de Brasília (CDS/UnB). Brasília, 2000.

THEODORO, S. H. LEONARDOS, O. Rochagem: uma questão de soberania nacional. In: **XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica**. Gramado, RS, 2011.

TOSCAN, Luciano; KAUTZMANN, Rubens Muller; SABEDOT, Sydney. O rejeito da mineração de basalto no nordeste do Estado do Rio Grande do Sul: diagnóstico do problema. **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, 60(4): 657-662, 2007.

CAPÍTULO II

A preliminary study of acid volcanic rocks for stonemeal application.

RAMOS, C. G.; QUEROL, X.;
OLIVEIRA, M. L. S.; PIRES, K;
KAUTZMANN, R. M.;
OLIVEIRA, L. F. S.

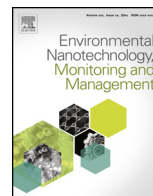
Environmental Nanotechnology,
Monitoring & Management
aceito para publicação em março
de 2014.



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/enmm



Review

A preliminary study of acid volcanic rocks for stonemeal application[☆]

Claudete Gindri Ramos^{*}, Andréia Gislaïne de Mello, Rubens Müller Kautzmann

Laboratory of Environmental Researches and Nanotechnology Development, Centro Universitário La Salle, Victor Barreto, 2288 Centro, 92010-000 Canoas, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 January 2014
Received in revised form 6 March 2014
Accepted 6 March 2014
Verlicchi Paola

Keywords:

Stonemeal
Acid volcanic rock
Rock reject
Characterization of powdered rock
Sustainability

ABSTRACT

This study is related to the chemical and mineralogical characterizations and to the availability of mineral nutrients in four fresh samples of fine material generated in crushing mills of volcanic rocks of the Serra Geral Formation in northeastern state of Rio Grande do Sul (RS), Brazil. The objective of the study is to estimate the agronomic potential of rocks, after pulverization, to its application as a fertilizer for the soil by means of the incorporation of rock, using a technique known as stonemeal. The analytical techniques were used: X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS), and leaching tests by extraction with citric acid solution diluted to 2%. The results indicated the potential of providing nutrients to the soil, corroborating the results of other studies based on the technique stonemeal. The following characteristics were identified in the samples: presence of calcium and magnesium as carbonates; high alkalinity; good availability of phosphorus; potassium average availability; and of the presence of micronutrients such as zinc, boron, copper, iron, and manganese.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	00
2. The state of the art	00
3. Materials and methods	00
3.1. Study area and sampling procedures	00
3.2. Mineralogical and chemical analysis procedures	00
4. Results and discussion	00
4.1. Granulometric distribution	00
4.2. Mineralogical analysis	00
4.3. Chemical analysis	00
4.4. Analysis of availability of nutrients	00
5. Conclusions	00
Acknowledgments	00
References	00

[☆] This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-No Derivative Works License, which permits non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 51 34768607.

E-mail address: claudeterms@brturbo.com.br (C.G. Ramos).

1. Introduction

Stonemeal, soil remineralization, and petrofertilization are terms used to describe the technique of soil fertilization with the application of rock reject (Machado et al., 2009). The application of rock reject in agriculture is very old. Leonardos (1976a) reported centuries-old cases of the application of rock fragments in soil. In Brazil, many studies have been developed in recent years with the application of rock reject in soils, with positive results for productivity (da Silva et al., 2011; Lourenço, 2011; Prates, 1998; Plewka

et al., 2009). In 2009, the First Brazilian Congress of Stonemeal was held, with the aim, among others, to present the advancements of research about stonemeal in Brazil (EBPA, 2009). In 2013, the II Brazilian Congress of Stonemeal emphasized the stimulation of technological research and the development of the potential of the use of rocks dusts as mechanisms of remineralization and rejuvenation of degraded soils, a practice that has become reality in many sustainable farming systems in various regions of the country.

de Souto et al. (2011), after Petersen and Almeida (2008), discussed the environmental feasibility of using rock reject in agroecological practices associated with other forms of management. Stonemeal also promotes positive effects on soil quality, assisting in the recovery and conservation of soils. In addition to minimizing the use of soluble fertilizers, stonemeal offers economic advantages in its application. In this context, da Silva et al. (2008), in experiments with Cerrado soil in a greenhouse, concluded that stonemeal showed positive effects on the chemical quality of the subsoil. Fyfe et al. (1983) showed that the application of approximately 1 t/ha/year rock powder with potassium (K^+), calcium (Ca^{2+}), and phosphorus (P^{5+}) can restore fertility in exhausted soils, such as some areas of the Cerrado. In a way, application of stonemeal is a type of sustainable fertilization that enables, over time, the rejuvenation of the agricultural soil with part recovery of their constituents without affecting its natural chemical balance. The use of rock reject provides benefits to the soil by promoting the increase of the cation exchange capacity (CEC) due to the formation of clay neominerals during the weathering process (Melamed et al., 2009). In spite of these advantages, Van Straaten (2006) warned that the technique may be disadvantageous if the added materials have low nutrient concentrations and low solubility, characteristics which can reduce the agronomic efficiency, especially in temperate regions.

The high degree of comminution of rock dusts generated in crushing of rock facilitates the exposure of minerals when the rocky matrix is microcrystalline, such as volcanic rocks, the focus in this study. Reducing the particle size increases the exposure of mineral phases and, consequently, the action of weathering which causes the mineral alteration, including clay minerals generation, and elements release in the dissolved phase, and increase in cation exchange.

Basalts are among the most studied rocks because they have the highest possibility of supplying nutrients to the soil, especially phosphorus, calcium, magnesium, and micronutrients, and they have a low silica content (Theodoro, 2011). The pulverized basalts used in soil remineralization can provide the macronutrients Ca^{2+} and Mg^{2+} and micronutrients or trace elements such as Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , and V^{4+} (Lapido and Ribeiro, 2009).

The rocks with horizontal fracture, sought for extraction of basalt slabs, are acidic and consist of fine- to medium-grained dacites and rhyodacites, with colors ranging from dark to light gray, and may have shades of green to brown. The basic and intermediate rocks consist of basalts and andesites with colors ranging from gray to dark gray, with predominantly solid structure and irregular and conchoidal fracturing (Prates, 1998).

Considering the various studies and reports on the positive effects of the use of rock reject in agriculture and environmental practices aimed at sustainability, as well as the potential of basaltic volcanic rocks as a source of raw material, we developed a research project to assess the characteristics of tailings from mining basalts of the Serra Geral Formation, produced in Local Productive Arrangement (APL) Basaltos Nova Prata, in northeastern RS, and the possibility of its use in stonemeal. The small local miners exploit the quarries for the sole purpose of producing aggregates for the construction industry.

The study region is known for the intensive production of cereal crops, vineyards, fruits and vegetables, and silviculture activity,

all requiring periodic application of inputs for fertilization and soils correction, which originating from the weathering of basaltic matrix and conditioned by petrographic and topographic changes. According to Streck et al. (2002), in mountain areas, escarpment, and on top of hills in northeastern RS, there are three classes of soils: Oxisol in areas of hills on the edge of the plateau; ferric Chernozol Argilúvico in the valleys and profiles of strand of moderate steepness; and dystrophic Neossolo Lítico.

In this study, are presented the first results of chemical and mineralogical characterization of four samples of powdered basalt.

2. The state of the art

The stonemeal technique is defined as an agricultural practice of incorporating rocks and/or minerals to the soil, and the liming and natural phosphate particular cases of this practice (Leonardos, 1976b). In addition, as a kind of remineralization (Leonardos et al., 2000), in which the rock powder is used to rejuvenate poor soil or leachate, the pursuit of balance of fertility, conservation of natural resources, and naturally sustainable productivity.

In the 1960s, the Green Revolution, was deployed in Latin America, defending the idea of mass food production through manipulation of soil with intensive use of industrial inputs, irrigation, and farm mechanization. This movement was fueled by the risk of a global crisis in food production, the increase in world population, and a pessimistic outlook about the availability of food in the world (Almeida and Navarro, 1998). Since then, the consumption of agricultural inputs such as chemical fertilizers, has achieved prices that undermine the balance of the sector in Brazil, an agricultural and country dependent on imported raw material for fertilizers and low fertility soils, which are in mostly acidific and have widespread nutrient deficiencies, especially phosphorus and potassium (Sanches and Salinas, 1981).

In the 1980s, the German chemist Justus von Liebig, discovered NPK (nitrogen (N), phosphorus (P), and potassium (K)) and initiated the era of chemical fertilizers (Pinheiro, 2003; Maar, 2006). At the same time, Hensel (2014) proposed that powdered rocks have the same effect without unbalancing the environment, and at low cost. Only a few farmers recognized practice, and his book *Bread from Stone*, was censored (Pinheiro, 2003). In his book was reissued in 1997, taking advantage of concerns about the nutritional quality and food safety.

The use of rocks as recuperation sources of plant nutrients, soil reclaimer and refreshing, you can configure an alternative technology to assist in reducing the use of chemicals, especially embedded in highly soluble forms, such as the fertilizer formulations NPK (Pinheiro and Barreto, 1996; Theodoro, 2000).

Experiments and research on the use of powdered rocks were performed worldwide in the eighteenth century by James Hutton (Bakey, 1967). Considered the founder of the geological sciences, Hutton used loam and similar rocks on his farm in Scotland to increase soil fertility. Lacroix (1922) drew attention to the potential for nutrients contained in most rocks. In North America, Graham (1941) suggested the use of plagioclase as calcium source based on experimental data and Keller (1950) pointed out the potential of dozens of types of rocks as a source of potassium, calcium and trace elements, and have since been advocate the practice of stonemeal.

In Congo, the D'hotman de Vulliers (1947) recommended the use of powdered basalt rock for rejuvenation of depleted soils of humid regions. The study was based on a long series of field experiments, which showed a considerable increase in the production of cane sugar, and the cost of applying 71 t/recovered with increasing crop production after 4 ha. Evans (1947) showed an increase of 33.7% and 56.7% in dry matter production with the cultivation of oats in pots, applying powder basaltic rock in the proportions of 247 and 497 t/ha, respectively.

In Brazil, Il'chenko and Guimarães (1953) highlighted the potential of Cedro do Abaeté, Serra da Mata da Corda, and Poços de Caldas rocks in Minas Gerais. Fraya (1952) conducted surveys to assess phonolites, altered with high contents of K_2O , for use as rock powder to be applied to the soil as fertilizer. Kavalieridze (1978) reported that the predominant basaltic rocks in southern Brazil are rich in silica, calcium, magnesium, and potassium, recommending turning them into powder for use in stonemeal. Motta and Feiden (1992) found that the application of 40 t/ha of basalt powder was enough to raise the level of available phosphorus, behaving as a corrective fertilization of the soil. Kiehl (2002) noted that the use of basalt rock dust for soil amendment brought positive results, making it a favorable alternative to farmers, recommending use of 50–100 t of basalt powder per hectare in poor soils to make them fertile.

The rock powder, is a low cost material with decentralized production, is recommended for the remineralization of soils (Gillman, 1980). This technique is considered an alternative to reduce the use of industrial fertilizers in the soil. The stonemeal constitutes a source of nutrients for the plants grown for long periods and promotes increased cation exchange capacity of the soil due to the formation of new clay minerals during the process of mineral alteration (Melamed et al., 2005). The release of nutrients from the crystal lattice of the rocks occurs through the action of organic acids produced by plants and microorganisms in the soil (Moraes, 2014). Gilman (Melamed et al., 2005) and Gillman et al. (2001) illustrated the positive effects of the application of high concentrations of basaltic rock in soil with low fertility. In the case of Gillman (1980), after twelve months of incubation a significant increase in pH and cation exchange capacity was observed, with the effect more pronounced with decreasing particle size and increasing the contact time between the material and soil. Gillman et al. (2001) examined the behavior of soils from seven Queensland, sites incubated with different concentrations of particles of basalt (0.1, 5.25 and 50 t/ha), and observed significant increases in pH, exchange capacity cations, and the levels of alkali cations.

Escosteguy and Klant (1998) concluded that, due to the low release of nutrients from ground rocks, such materials cannot be used as the main source of nutrients for plants. They found also that, in general, small doses tested yielded increases in the potassium, calcium, magnesium, and pH. It is worth noting, however, that the use of rock dust is a practice of fertilization of soils whose results are obtained in the medium and long term, and its effects are more lasting than chemical fertilization, which should be applied necessarily in all crops. The rates of nutrient release happen very slowly (Blum, 1989) the effectiveness of the rock particles as a source of nutrients for the soil is questioned due to the low solubility and the need to apply large quantities of the same medium to give positive responses (Bolland and Baker, 2000) is due to the dissolution of the rock particles to be a very slow and complex process, depending on factors such as the chemical mineralogical composition, particle size, pH and biological activity of the soil, and the weather exposure (Osterroht, 2003).

However, alternative methods for soil fertilization, such as stonemeal and bio-organic fertilizers are essential. In addition, with that, improving the physico-chemical characteristics of the soil, the negative environmental impacts generated by the high-cost synthetic fertilizers that can cripple agriculture on small farms.

3. Materials and methods

3.1. Study area and sampling procedures

In the study area, located in Nova Prata Mining District, there are basic, intermediate, and acidic volcanic rocks. At the top and mid-level part of the plateau, acidic rocks are interspersed with basic and

intermediate rocks. At the base of the plateau, there are only basic and intermediate rocks (Prates, 1998). Samples were obtained from Basel Industry and Trade Minerals (sample B1), Concesul Crushing (sample C1), Union of the Industry of Extraction Quarries of Nova Prata (sample NP2), and Zilli and Basalt Crushing (sample Z1). These results allow a preliminary assessment of the potential of the material sampled in stonemeal technique.

The samples belong to the Facies Caxias, and correspond to the acid volcanic effusions which are in the upper position of the volcanic effusion, in general. This lithology is described by Nardy et al. (2008) as belonging to Group Palmas of the Serra Geral Formation.

The preparation of the samples C1, Z1, and NP2 consisted of the following procedures: drying, quartering to obtain aliquots, pulverization, and screening of the aliquots. The drying followed the procedures of the standard (ABNT, 1986), the quartering was done in a Jones-type splitter; aliquots were pulverized in a Pulverisette 5 planetary ball mill, and, the sieving was done at 0.6 mm, with the passing material intended for analysis. The sample B1 just was subjected to sieving, because the sample was already in a powder state with a particle size less than 0.6 mm. The chosen particle size was based on preliminary tests of the extraction of nutrients with citric acid solution diluted to 2%, where the granulometry of 0.6 mm showed better results in the liberation of nutrients.

3.2. Mineralogical and chemical analysis procedures

Granulometric, mineralogical, and chemical analyses were performed. Particle size analyzes were performed at the Soil Laboratory of Center for Environmental Studies, University Center La Salle (UNILASALLE), and at the Laboratory of Mineral Processing (LAPROM), Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). For the coarse fraction, a set of sieves with different openings was used in a vibrating machine. For the fine material (particle size less than 500 μm), a Silas laser diffraction granulometer was used. The semi-quantitative mineralogical analysis was performed at the Laboratory of X-ray Diffraction of UFRGS, with a Siemens diffractometer, Model Bruker – AXS D5000. The data were processed using DiffraPlus® Siemens – Bruker – AXS, version 11 software.

The mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) chemical analyses were performed at Acme Analytical Laboratories Ltd. (Acmelabs), Vancouver, Canada, and SGS Geosol Laboratories Ltda., Belo Horizonte.

The analysis of nutrients in aqueous media was performed at the Laboratory of Soil Science, Faculty of Agronomy of UFRGS. For this analysis, only the less than 0.15-mm NP2 sample was used.

Aliquots of similar samples to those sent to the Soil Laboratory of the Faculty of Agronomy were tested for the extraction on the Chemistry Laboratory UNILASALLE, using the methodology described by Theodoro et al. (2010), which uses citric acid solution diluted to 2% for the extraction. The use of citric acid in the nutrient-release study aimed to simulate the environment soil/root and promoting conditions similar to the natural environment. Organic acids, especially citric acid, are commonly exuded by the roots of the plants and remain in high concentration in the rhizosphere (Song and Huang, 1988). These acids have a high ability to interact with metals to form metal-organic complexes in the soil solution, inducing the release of nutrients by soil minerals (Martin and Sparks, 1983; Melo et al., 1995). In the extraction by citric acid method, 1.0 g of sample was transferred to a 250-mL Erlenmeyer flask and 100 mL of citric acid solution diluted to 2% was added. The solution was stirred for 30 min, about 30–40 oscillations per minute. After this time, samples were vacuum filtered with 0.45-mm membrane filter and preserved with HNO_3 and then sent to the Analytical Center of Embrapa Temperate Climate for analysis of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, and zinc.

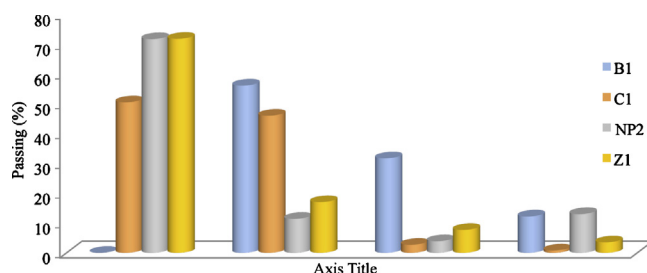


Fig. 1. Histograms of particle size distribution of the *in situ* samples in four granulometry ranges.

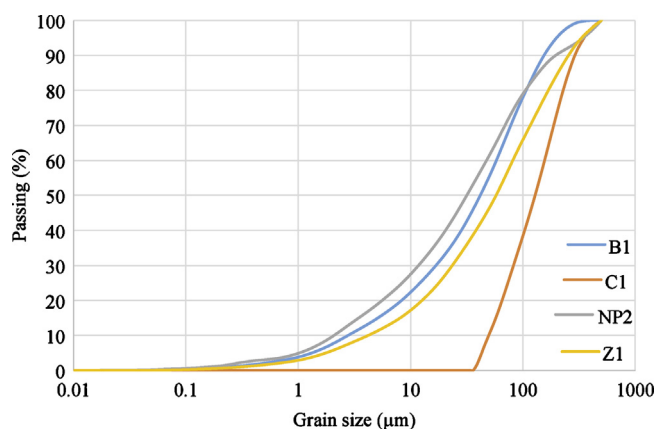


Fig. 2. Granulometric distribution curves of the <500- μm fraction obtained by laser diffraction in the four samples.

4. Results and discussion

4.1. Granulometric distribution

Fig. 1 shows the histograms of particle size distribution of the *in situ* samples in four granulometry ranges. These data show that residues from the extraction of basalt in the study region have different particle sizes, but all have a predominant particle size in the range of fine sand and silt; this influences the surface area, exposure of minerals, and, therefore, the release of nutrients.

Fig. 2 shows granulometric distribution curves of the <500- μm fraction obtained by laser diffraction in the four samples. Only the sample Z1, with no clay fraction, has a different behavior; the other samples show similar behavior.

4.2. Mineralogical analysis

Table 1 shows the mineralogy of the crystalline phase of the sample, as identified by X-ray diffraction (XRD), and their frequencies in the four samples. The technique used does not detect

Table 1
Predominant minerals of crystalline phase in the B1, C1, NP2, and Z1 acid volcanic rock powder samples.

Mineral	B1	C1	NP2	Z1
Labradorite	73.5	51.0	52.0	61.0
Quartz	9.0	19.0	15.0	13.0
Augite	6.0	–	12.0	13.0
Alkali feldspar	5.0	15.0	–	–
Smectite	3.0	7.0	10.0	–
Barite	2.0	3.0	4.0	4.0
Hematite	1.0	1.0	2.0	2.0
Heulandite	0.5	–	–	–
Gypsum	–	4.0	–	–
Kaolinite	–	–	5.0	7.0

Table 2

Potential (%) reactivity (climatization) minerals of the crystalline phase in the B1, C1, NP2, and Z1 acid volcanic rock powder samples.

Mineral class	B1 (%)	C1 (%)	NP2 (%)	Z1 (%)
Non-reactive	9.0	19.0	15.0	13.0
Slightly reactive	3.0	4.0	11.0	13.0
Reactive	84.5	66.0	64.0	74.0
Very reactive	3.5	11.0	10.0	0.0

Table 3

Nutrient concentrations in the B1, C1, NP2, and Z1 acid volcanic rock powder samples.

Element	B1 (%)	C1 (%)	NP2 (%)	Z1 (%)
Al	1.25	0.83	1.93	0.52
Ca	1.1	0.7	0.6	0.8
Fe	2.9	3.05	3.67	2.62
P	0.1	0.1	0.1	0.1
Mg	0.3	0.3	0.3	0.3
Na	0.4	0.22	0.14	0.12
K	0.3	0.2	0.2	0.1

	B1 (mg/dm ³)	C1 (mg/dm ³)	NP2 (mg/dm ³)	Z1 (mg/dm ³)
B	4	3	3	2
Co	46	7	27	7
Cu	51	49	70	50
S	<200	<200	<200	<200
Mn	388	351	1076	381
Mo	0.4	1	0.7	1
Ni	3	4	6	3
Zn	48	49	57	44

amorphous content present in the rock. According to Nardy et al. (2008), the amorphous content present in the Palmas type rock is around 63%.

The identification of the labradorite as dominant plagioclase indicates the calcic chemical affinity of the studied rocks. In addition, certain dosage of potassium in the sample C1, due to the relatively high concentration of alkali feldspar. The low amount of quartz in sample B1 in relation to other samples is probably related to the segregation of the coarser mineral grains during the beneficiation process, limiting its occurrence in <0.6-mm waste. Gypsum detected in the sample C1 may be contamination from the concrete plant near the collection point. Kaolinite and smectite are common clay mineral derivatives of the alteration of plagioclases.

Table 2 shows potential reactivity of crystallines minerals in the samples. In this study was considered the following categories: non-reactive minerals (quartz and hematite); slightly reactive (barite and kaolinite); reactive (labradorite, augite, and alkali feldspar); and very reactive (smectite and heulandite).

4.3. Chemical analysis

The chemical results obtained in the present study show that the samples consist mainly of iron and aluminum. These results are consistent with the data obtained from mineralogy, indicating the presence of amorphous oxides, labradorite, augite, feldspar, and smectite in greater amounts in the samples. In addition, the samples have some macro and micronutrients known to be relevant to the development and maintenance of plants (Malavolta, 2006). These results only indicate the presence of nutrients; the liberation and reactivity are independent variables. Table 3 shows the concentrations of macro and micronutrients contained in the samples obtained by ICP-MS analysis.

Table 4 shows the results for the oxides. The compositional contents are similar for the four samples, considering that it is samples processed and subjected to segregation of minerals and, based on their location and classification of Nardy et al. (2008),

Table 4
Major oxides (%) in the B1, C1, NP2, and Z1 acid volcanic rock powder samples.

Oxide	B1	C1	NP2	Z1
Al ₂ O ₃	13.2	13.1	13.7	13.0
BaO	0.1	0.1	0.1	0.1
CaO	3.9	3.5	2.7	3.9
Fe ₂ O ₃	7.0	6.9	7.5	7.0
K ₂ O	3.6	3.8	3.3	3.5
MgO	1.4	1.4	1.2	1.5
MnO	0.1	0.1	0.2	0.1
Na ₂ O	3.3	3.2	2.7	3.3
P ₂ O ₅	0.3	0.3	0.2	0.3
SiO ₂	65.1	66.0	63.8	65.1

Table 5
Available nutrients in aqueous medium in samples of B1, C1, NP2, and Z1 acid volcanic rock powder samples.

Nutrient	B1	C1	NP2	Z1
Al (cmol _c /dm ³)	Nd	Nd	Nd	Nd
Ca (cmol _c /dm ³)	6.7	7.0	8.1	7.8
Mg (cmol _c /dm ³)	1	1	2.2	0.9
Mn (mg/dm ³)	3	2	6	2
P (mg/dm ³)	>100	>100	>100	>100
K (mg/dm ³)	152	59	104	76
B (mg/dm ³)	0.2	0.2	0.2	0.2
Cu (mg/dm ³)	8	4	2	5
Zn (mg/dm ³)	2	2	2	2

Nd: not detected.

Table 6
Agronomic characteristics identified in B1, C1, Z1, and NP2 acid volcanic rock powder samples.

Agronomic characteristic	B1	C1	NP2	Z1
pH	7.7	8.6	6.7	8.6
CEC (cmol _c /dm ³)	8.8	8.9	11.6	9.5
(%) clay	12.0	6.0	51.0	6.0

these samples can be classified as acidic volcanic rocks. The oxides are dominated by SiO₂, due to the predominance of silicates and aluminosilicates.

4.4. Analysis of availability of nutrients

Table 5 shows available nutrients in the volcanic rock powder samples and Table 6 shows some physical and chemical parameters of agronomic quality. Even if the samples have high levels of aluminum oxide, as detected in the XRF study, Table 5 shows that this element is not released into the aqueous medium. Aluminum is toxic to plants and can cause the reduction of their growth (Malavolta, 2006). Phosphorus, calcium, and zinc showed available values concentrations considered “high” for soils, according to Malavolta’s (Malavolta, 2006) classification. Based on Malavolta (2006), potassium is considered “high” just for sample B1, while magnesium and boron showed average values.

Continuous tests and long times may better assess the ability of these materials to maintain the levels of availability nutrients observed. According to Theodoro et al. (2010), rocks may take many years to release their nutrients into the medium.

Other promising results were the high pH of the samples (between 6.7 and 8.6), which does not exacerbate the normal condition of soil acidity of the study area, and the absence of aluminum (Al³⁺) because this element is toxic and inhibitory of cation exchange capacity of clay minerals.

Although the nutrient values are significant in the samples, the CEC values are low, including the sample NP2, with high clay content (51%) and 11.6 cmol_c/dm³ of CEC. Unlike clayey soils, which have surface negative charges, the samples possess primary

Table 7
Nutrient content in B1, C1, NP2, and Z1 acid volcanic rock powder samples.

Element	B1 (mg/dm ³)	C1 (mg/dm ³)	NP2 (mg/dm ³)	Z1 (mg/dm ³)
Al	0.43	0.41	0.40	0.39
Ca	2.37	1.19	2.82	0.11
Mg	0.07	0.03	0.13	0.10
Cu	0.06	0.14	0.11	0.14
Fe	3.88	4.18	6.01	5.76
Mn	0.87	0.46	2.00	1.81
K	5.40	3.60	1.90	1.10
Zn	0.03	0.10	0.10	0.07

comminuted minerals with low negative charge in the surface. The CEC values found in the samples of rock powder are due to the presence of kaolinite and smectite (Table 1).

The availability of some macronutrients and micronutrients were evaluated in conditions close to natural through nutrient extraction with citric acid solution diluted to 2% (Theodoro et al., 2010). Table 7 presents the results of this extraction for some elements.

The extraction with dilute citric acid 2%, showed an available potassium content lower than those extracted in the soil procedure analysis, the latter using strong acids such as HCl and H₂SO₄. The best results in the phosphorus extraction of samples were NP2 and B1.

The tests with dilute citric acid 2%, as expected, did not coincide with the results of the classic agronomic analysis. The extractions Ca²⁺, Mg²⁺, and K⁺ solution with 2% citric acid showed a reduction by 10–1000 times with respect to extraction by agronomic analyses, while for Cu and Zn, the results were similar in both methods.

5. Conclusions

In general, the advantages of using waste rocks consist in correcting the pH in nutrient supply and its long residual effect. On the other hand, a disadvantage is the slow weathering and, therefore, the slow release of nutrients to the plants.

Considering that the rocks that have been tested as alternatives to replacing nutrients in cultivated soils are complex composition of different particle size and use different effects depending on the characteristics of the environment where they will be applied (soil, plants, and organisms), there are several challenges to be overcome by research.

The studies of nutrient availability to the aqueous medium indicated that all samples released macronutrients and micronutrients important for plant growth. Other relevant data obtained in this study was the unavailability of aluminum to the aqueous medium, which is a great advantage, because it is a toxic element for plant development.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Agronomist Carlos Augusto Posser Silveira to the Chemistry Mariana da Luz Potes and to Embrapa Temperate Climate, for their collaboration in conducting chemical analyzes, as well as the important suggestions in conducting this research; CNPq for their support on fellowships for the project; to James Hower for editing; to Union of the Industry of Extraction Quarries of Nova Prata and businesses Basel Industry and Trade of Mineral, Coneresul Crushing, and Zilli and Basalt Crushing for participation and the analysis payment.

References

- Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, 1986. Amostragem de solo – Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Método de Ensaios – NBR, vol. 6457.

- Almeida, J., Navarro, Z., 1998. Reconstruindo a agricultura: idéias e ideais na perspectiva do desenvolvimento sustentável. UFRGS, Porto Alegre.
- Bakey, E.B., 1967. James Hutton – The Founder of Modern Geology, New York.
- Blum, W., 1989. Zur Verwendung von Gesteinsmehlen in der Landwirtschaft. Z. Pflanz. Bodenkunde 152, 421–425.
- Bolland, M.D.A., Baker, M.J., 2000. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. Nutr. Cycl. Agroecosyst. 56, 59–68.
- D'hotman de Vulliers, O., 1947. Sur des resultants d'études relatives a la rejuvenation de nos sols épuisés des region humides par incorporation de poussière basaltique. Revue Agricole de l'île de Maurice 26.
- da Silva, E.A., Cassiolato, A.M.R., Maltoni, K.L., Scabora, M.H., 2008. Efeitos da Rochagem e de Resíduos Orgânicos sobre Aspectos Químicos e Microbiológicos de um Subsolo Exposto e sobre o Crescimento de *Astronium fraxinifolium* Schott. Rev. Árvore 32 (2), 323–333.
- da Silva, E.A., Pereira, T., Coelho, C.M.M., Almeida, J.A., Schmitt, C., 2011. Teor de Fitato e proteína em Grãos de Feijão em Função da Aplicação de Pó de Basalto. Acta Scientiarum. Agronomy Maringá 33 (1), 147–152.
- de Souto, R.A., Malagodi, E., Maracajá, M.C.S., Xavier, C., 2011. Análise da Viabilidade Ambiental de Práticas Agroecológicas Adotadas por Agricultores Familiares do Município de Lagoa Seca, Paraíba. Engenharia Ambiental, Espírito Santo do Pinhal 8 (1), 177–193.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, 2009. Congresso Brasileiro de Rochagem, I, Brasília, 2009. Anais. Brasília, I Congresso Brasileiro de Rochagem, vol. 1. Embrapa Cerrados, Planaltina.
- Escosteguy, P.A.V., Klant, E., 1998. Basalto moído como fonte de nutrientes. Rev. Bras. Ciênc. Solo 22, 11–20.
- Evans, H., 1947. Investigations on the fertilizer value os crushed basaltic rock. Mauritius Sugar Cane Research Station, Annual report, vol. 18., pp. 227.
- Fraya, R., 1952. Rochas potássicas – possibilidades de aproveitamento para a indústria de adubos. Min. Metal, Rio de Janeiro.
- Fyfe, W.S., Kronberg, B.I., Leonardos, O.H., Olorunfemi, N., 1983. Global tectonics agriculture: a geochemical perspective. Agric. Ecosyst. Environ. 9 (4), 383–399.
- Gillman, G.P., 1980. The effect of crushed basalt scoria on the cation exchange properties of a highly weathered soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 465–468.
- Gillman, G.P., Buekkett, D.C., Coventry, R.J., 2001. A laboratory study of application of basalt dust to highly weathered soils: effects ion soil cation chemistry. Aust. J. Soil Res. Montpellier 39, 799–811.
- Graham, R.R., 1941. Colloidal organic acids as factors in the weathering of anorthite. Soil Sci. 52, 291–295.
- Hensel, 1894. Julius Bread from Stones: A New and Rational System of Land Fertilization and Physical Regeneration, <http://www.soilandhealth.org/01aglibrary/010173.hensel.pdf> (accessed 10.02.14).
- Il'chenko, W., Guimarães, D., 1953. O processo de decomposição das rochas alcalinas do planalto de Poços de Caldas. Univ. Minas Gerais.
- Kavaleridze, W.C., 1978. Nosso solos: formação, vida dinâmica, tratamento e conservação, Curitiba.
- Keller, W.D., Colombia 1950. The Principles of Chemical Weathering.
- Kiehl, E.J., 2002. Manual de compostagem: maturação e qualidade do compost. Piracicaba.
- Lacroix, A., 1922. Mineralogie de Madagascar. Tome I-Geologie, Mineralogie Descriptive., pp. 1–624.
- Lapido-Loureiro, F.E.V., Ribeiro, R.C.C., 2009. Fertilização Natural: rochagem, agricultura orgânica e plantio direto. Breve síntese conceitual. Capítulo 5. Fertilizantes agroindustriais e sustentabilidade. CETEM, Rio de Janeiro.
- Leonardos, O.H., Fyfe, W.S., Kronberg, B.I., 1976a. Rochagem O método de Aumento da Fertilidade em Solos Lixiviados e Arenosos. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Anais, Belo Horizonte, pp. 137–145.
- Leonardos, O.H., Kronberg, B.I., Fyfe, W.S., 1976b. Rochagem: método de aumento de fertilidade em solos lixiviados e arenosos. In: Congresso Brasileiro de Geologia, Anais...Ouro Preto, vol. 1. SBG, pp. 137–145.
- Leonardos, O.H., Theodoro, S.C.H., Assad, M.L., 2000. Remineralization for sustainable agriculture: a tropical perspective from a Brazilian viewpoint. Nutr. Cycl. Agroecosyst. 56.
- Lourenço Jr., B.A., 2011. Desenvolvimento de Laranjeira 'Pêra' Citrus Sinensis (L.) Osbeck Enxertada em Limoeiro 'Cravo' (Citrus Limonia) e Cultivada com Pó de Basalto. Dissertação de Mestrado. Instituto de Biociências, Campus de Botucatu, UNESP, 87 pp.
- Maar, J.R., 2006. Justus Von Liebig, 1803–1873. Parte 1: vida, personalidade, pensamento. Química Nova, São Paulo 29 (5), 1129–1137.
- Machado, R.V., Andrade, F.V., Ribeiro, R.C., Rodrigues, R.R., 2009. Rejeitos de Rochas Ornamentais como Corretivo Alternativo e a Produção de Matéria Seca e Teores de Ca e Mg na Planta e no Solo. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, XXIII, 2009, Gramado, Anais, Porto Alegre, UFRGS.
- Malavolta, E., 2006. Manual de nutrição mineral de plantas. CERES, Piracicaba, 631 pp.
- Martin, H.W., Sparks, D.L., 1983. Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 885–887.
- Melamed, R., Gaspar, J.C., Mierkeley, N., 2005. Pó-de-rocha como fertilizante alternativa para sistemas de produção sustentáveis em solos tropicais, Rio de Janeiro, 72.
- Melamed, R., Gaspar, J.C., Miekeley, N., 2009. Pó de Rocha como Fertilizante Alternativo para Sistemas de Produção Sustentáveis em Solos Tropicais. Série estudos e documentos. CETEM/MCT, Brasília.
- Melo, V.F., Barros, N.F., Costa, L.M., Novais, R.F., Fontes, M.P.F., 1995. Formas de Potássio e de Magnésio em Solos do Rio Grande do Sul e sua Relação com o Conteúdo na Planta e com a Produção em Plantios de Eucalipto. Rev. Bras. Ciênc. Solo 19, 165–171.
- Moraes, V., 2014. Pó de rocha será nova fonte de potássio para agricultura, <http://www.wmprapa.br/imprensa/noticias/2004/novembro/bn.2004-12-10.8734344609> (acesso em 10.02.14).
- Motta, A.C.V., Feiden, A., 1992. Avaliação do P em LE submetido a diferentes doses de basalto. Agrárias, Curitiba 12, 47–54.
- Nardy, A.J.R., Machado, F.B., de Oliveira, M.A.F., 2008. As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. Rev. Bras. Geociências 38 (1), 178–195.
- Osterroth, M.V., 2003. Rochagem Para Quê? Revista Agroecologia Hoje, Botucatu 20, 12–15.
- Petersen, P., Almeida, E., 2008. Revendo o Conceito de Fertilidade: Conversão Ecológica do Sistema de Manejo dos Solos na Região do Contestado. Agriculturas 5 (3).
- Pinheiro, S.A., 2003. exumação do cadáver no armário. In: Rochagem-I: adubação com rochas silicatadas moídas. Agroecologia hoje, vol. 20.
- Pinheiro, S., Barreto, S.B., Porto Alegre 1996. MB-4: agricultura sustentável, trofobiose e biofertilizantes.
- Plewka, R.G., Zamulak, J.R., Venancio, J.A., Marques, A.C., de Oliveira, C.D., 2009. Avaliação do Uso do Pó de Basalto na Produção de Feijão. Rev. Bras. Agroecol. 4 (2), 4397–4400.
- Prates, F.B.S., Veloso, H.S., Sampaio, R.A., Zuba Jr., G.R., Lopes, P.S.N., Santos, E.L., Maciel, L.A.C., Filho, J.A.Z., 1998. Distrito Mineiro de Nova Prata, Distritos Mineiros do Estado do Rio Grande do Sul. 1o Distrito – DNP. Porto Alegre., pp. 13–14.
- Sanchez, P.A., Salinas, J., 1981. Low-input technology for managing oxisols and ultisols in tropical America. Adv. Agron. 34, 279–406.
- Song, S.K., Huang, P.M., 1988. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids. Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 383–390.
- Streck, E.V., Kämpf, N., Dalmolin, R.S.D., Klamt, E., do Nascimento, P.C., Schneider, P., 2002. Solos do Rio Grande do Sul. EMATER/RS/UFRGS, Porto Alegre, RS.
- Theodoro, S.C.H., 2000. A fertilização da terra pela terra: uma alternativa para a sustentabilidade do pequeno produtor rural. Tese de doutorado. Univ. de Brasília, 225 pp.
- Theodoro, S.H., 2011. Cartilha de Rochagem. Brasília, Editora Ideal.
- Theodoro, S.H., Leonardos, O.H., de Almeida, E., 2010. Mecanismos para Disponibilização de Nutrientes Minerais a Partir de Processos Biológicos. In: Congresso Brasileiro de Rochagem, I, Anais, Planaltina, EMBRAPA.
- Van Straaten, P., 2006. Farming with Rocks and Minerals: Challenges and Opportunities. Anais da Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro 78 (4).

CAPÍTULO III

A preliminary evaluation of volcanic rock powder for application in agriculture as soil a remineralizer.

RAMOS, C. G.; QUEROL, X.;
OLIVEIRA, M. L. S.; PIRES, K;
KAUTZMANN, R. M.;
OLIVEIRA, L. F. S.

Submetido em 24/10/2014 na
Revista *Science of the Total
Environment*.

A PRELIMINARY EVALUATION OF VOLCANIC ROCK POWDER FOR APPLICATION IN AGRICULTURE AS SOIL A REMINERALIZER

Claudete G. Ramos^{1*}, Xavier Querol², Marcos L. S. Oliveira¹, Karen Pires³, Rubens M. Kautzmann¹, Luis F. S. Oliveira¹

¹Laboratory of Environmental Researches and Nanotechnology Development, Centro Universitário La Salle, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais. Victor Barreto, 2288 Centro 92010-000, Canoas, RS, Brazil.

² Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDÆA-CSIC), C/Luis Solé y Sabarís s/n, 08028 Barcelona, Spain.

³ Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Washington Luiz, 815, Centro 90010-460, Porto Alegre, RS, Brazil.

ABSTRACT

Mineralogical and geochemical characteristics of volcanic rock residue, from a crushing plant in the Nova Prata Mining District, State of Rio Grande do Sul (RS), Brazil, in this work named rock powder, were investigated in view of its potential application as soil amendment in agriculture. About 52,400 m³ of mining waste are generated annually in the city of Nova Prata without a proper disposal. The nutrients potentially available to plants were evaluated through leaching laboratory tests.

Nutrient leaching tests were performed in Milli-Q water; citric acid solution 1% and 2% (AC); and oxalic acid solution 1% and 5% (AO). The bulk and leachable contents of 57 elements were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). Mining waste were made up by CaO, K₂O, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, and P₂O₅. The analysis by X-ray diffraction (XRD) showed the major occurrence of quartz, anorthite, cristobalite, sanidine, and augite. The water leachable concentrations of all elements studied were lower than 1.0 mg/kg, indicating their low solubility. Leaching tests in acidic media yield larger leachable fractions for all elements being studied are in the leachate of the AO 1%.

Keywords: volcanic rock, mining waste, leaching, nutrient availability, particle characterization, adding value to the residue

1. INTRODUCTION

Brazil has an important role in the world mineral industry. However, as regards agro-minerals, minerals used in agriculture, the country has not been able to meet the internal needs, making it dependent on the import of some minerals. Brazil is the fourth largest consumer of fertilizers in the world but is responsible for only 2% of world production of fertilizers (IBRAM, 2012). The country imports 91% of potassium and 51% of phosphate required, both essential for the fertilizer industry (IBRAM, 2012).

As Brazil is one the leading agricultural producers in the world, and has been showing a growing demand in recent years, the use of fertilizers has intensified with the purpose of increasing productivity. A consequence of this is the trade deficit in the sector of industrial minerals, due to the large volume of imports of phosphate, potassic, and sulphuric fertilizers (OLIVEIRA and FERREIRA, 2007). The main phosphate national reserve is located in the municipality of Tapira in the State of Minas Gerais, Brazil with approximately 1 Gt of ore (SOUZA and CARDOSO, 2008). In Brazil, the potassium fertilizer production restricted to mine/mill complex of Taquari-Vassouras, in Sergipe, leased to the Companhia Vale, which produced 383 kt of K_2O in 2008 (MME, 2009). The potassium produced in Brazil is almost entirely used as fertilizer, around 95%, with 90% in the form of potassium chloride (OLIVEIRA and FERREIRA, 2007).

One of the main factors justifying the use of volcanic rock powder in agriculture refers to the possibility of reducing the use of chemical fertilizers. Studies report that the economy in the cost of production can reach up to 50% with the use of this technique (THEODORO, 2000). Most Brazilian regions have reserves of volcanic rock, rich in elements such as phosphorus, calcium, and magnesium. The effects generated by fertilization using rock powder may extend by up to four or five consecutive years because of the slow release of nutrients (THEODORO, 2000). With that, the study and development of new fertilizers have grown in recent years and the use of rock powder in agriculture (stonemeal) has presented advantages, mainly to costs, transformation of waste in products, and market expansion for new products of quarries (LOUREIRO et al., 2009). The application of rock powder for remineralizing of soil is related to its mineral characteristics and its interaction with the environment in which it will be applied, in order to improve the conditions of soil fertility (THEODORO, 2000).

Around 52400 m³/a of waste of mining are generated in the city of Nova Prata. However, only a fraction of this waste is intended for the production of gravel and the rest remains in the quarry

without a proper disposition (TOSCAN et al., 2007). In this region, only one gravel mining company sells the powder in particle size fraction <0.1 -mm.

The volcanic rock is composed mainly of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , Na_2O , K_2O , and CaO (RAMOS et al., 2014; NUNES et al., 2014).

Given that Brazil is one of the largest suppliers of food in the world, the study of volcanic rock powder as a potential fertilizer with respect to the content and release of nutrients and to the economics and market viability is still required to provide the development of sustainability policies for the mining activity and food production. Thus, the main objectives of this study are: 1) characterize a residue of volcanic rock from the city of Nova Prata, RS; 2) evaluate the leaching tests of rock powder, through laboratory simulations, its potential to provide macro and micro-nutrients that contribute to soil fertility; 3) support future studies of rock powder used in the replacement of chemical fertilizers.

Brazil is also one of the few countries in the world with the potential to expand its agricultural production, whether by increased productivity, or the expansion of cultivable area (SCOLARI, 2006). With this, the present study may contribute, not only to meet the growing intern of its population, but also for a greater food supply in the world context. Additionally, the Brazilian Government is stimulating the search for alternative routes for the production of fertilizers.

2. MATERIAL, METHODS AND ANALYTICAL PROCEDURES

2.1 Study area

In the mining district located in Nova Prata, Rio Grande do Sul (Figure 1), there are basic, intermediate, and acidic igneous rocks. At the top of the plateau, acidic rocks are interspersed with basic and intermediate rocks. At the base of the plateau, there are only basic and intermediate rocks (PRATES et al., 1998). A large (20kg) mining waste sample was obtained from the Sindicato da Indústria de Extração de Pedreiras de Nova Prata (latitude: $28^{\circ}46'27,37''$ S and longitude: $51^{\circ}38'16,61'$ W).

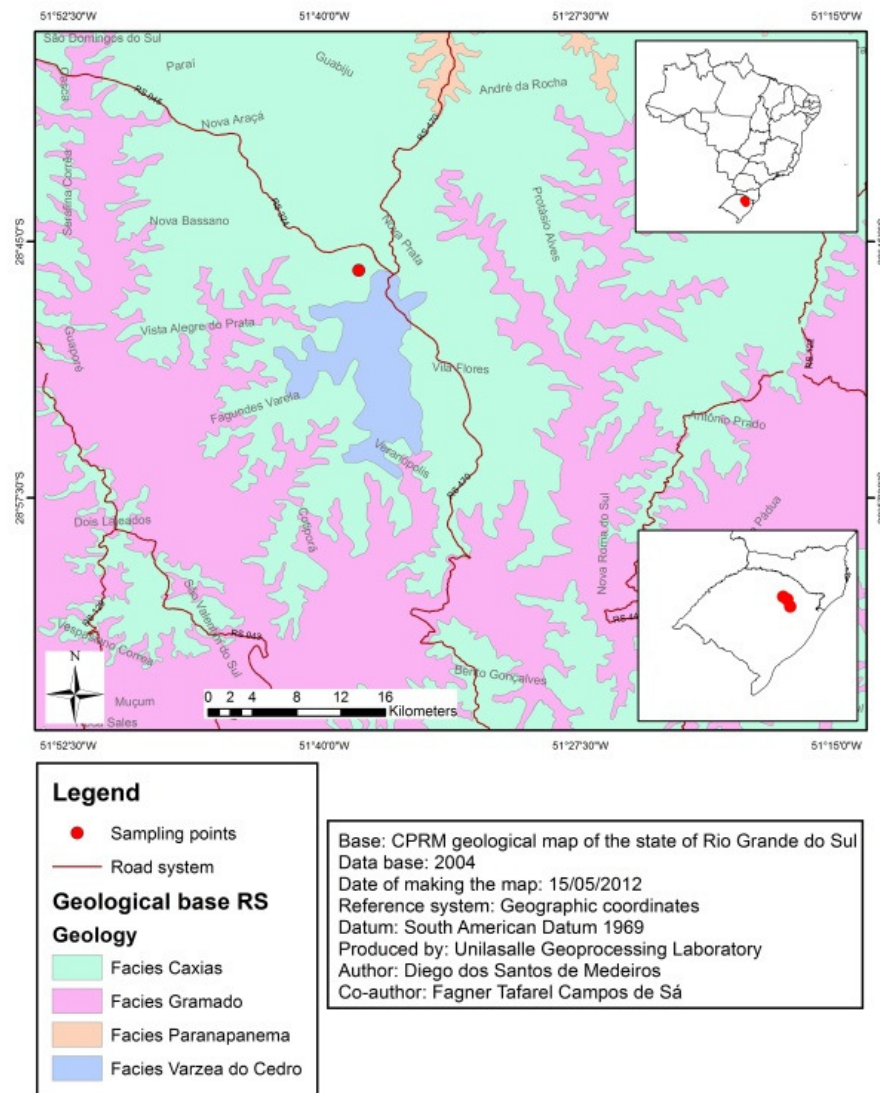


Figure1. Location and sampling point of rock powder in the city of Nova Prata.

The residue of volcanic rock belongs to the Caxias facies, and corresponds to the volcanic lava flows, which are acid in the upper position of the volcanic eruption, in general. This lithology was described by Nardy et al. (2008) as belonging to the Palmas Group of Serra Geral Formation, which was generated by intense volcanism during the transition between the Jurassic and Cretaceous periods, where the division of Gondwana and the separation of the South American continent from Africa formed the South Atlantic Ocean. These rocks have only a slight variation in composition and a continuity of mineralogical characteristics (JUCHEM et al., 2007).

For this study five random samples (each 4kg) of volcanic rock powder were collected from each ore deposit using a polypropylene shovel and were subsequently transferred to clean polypropylene bags. These samples were then mixed, resulting in a primary sample of 20kg

that was then submitted to homogenization and subsequent quartering procedures according to standard methods for mineral particles (OLIVEIRA and AQUINO, 2007), resulting in two parts of 10kg each. One portion (10kg) was reprocessed by quartering, resulting in ten samples of approximately 1kg that were stored in plastic bags and randomly selected to use in this work.

2.2 Mineralogy

The mineral composition of the mining waste major crystalline mineralogy of volcanic rock powder was evaluated by X-ray powder diffraction (XRD) at the Unidade de Raios X - RIAIDT of University of Santiago de Compostela (Spain). The sample was homogenized and compacted on the sample holder to obtain a uniform surface, required for this technique (OLIVEIRA et al., 2012a, 2012b). The sample was spun during the data collection in order to get the best peak profile and to minimize the preferred orientation effect. The sample was analysed with a Philips powder diffractometer fitted with a Philips “PW1710” control unit, Vertical Philips “PW1820/00” goniometer and FR590 EnrafNonius generator. The instrument was equipped with a graphite diffracted-beam monochromator and Cu-radiation source $\lambda(K\alpha_1) = 1.5406\text{\AA}$, operating at 40 kV and 30mA. The XRD pattern has been collected by measuring the scintillation response to Cu K α radiation versus the 2Θ value over a 2Θ range of 2-65, with a step size of 0.02° and counting time of 3s per step. The semi-quantification of the individual crystalline phase (minerals) of sample was determined using the program Match! (©2003-2011 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany).

Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) allow the direct (real space) visualization of minerals. The morphology, structure, and chemical composition of minerals were investigated using a FE-SEM Zeiss Model ULTRA (with charge compensation for all applications on conductive as well as non-conductive samples). The FE-SEM was equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS). The working distance of the FE-SEM/EDS was 5-10-mm, beam voltage 5-20.0 kV, aperture 6, and micron spot size 5 or 5.5. The mineral identifications were made on the basis of morphology and grain composition using both secondary electron and back-scattered electron modes. EDS spectra were recorded in FE-SEM and images mode and then quantified using ES Vision software that uses the thin-foil method to convert X-ray counts of each element into atomic or weight percentages.

Petrographic analyzes were performed in transmitted light microscope, Nikon, model Eclipse - 50iPOL with five objectives with correction to infinity, with total magnification of 25; 40; 100; 200; and 400 times.

2.3 Chemical characterization and mobility of the elements

The Si concentration was determined by fusion with LiBO_2 followed by analysis of X-ray fluorescence spectrometer on a Philips model PW1480. The rock dust sample was acid digested following a two-step digestion method (QUEROL et al. 1997); this consisted of a HNO_3 hot extract followed by $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ acid digestion of the residue. The resulting solution was then analysed at the Institute of Environmental Assessment and Water Research (Spain) by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) for major and selected trace elements and by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for additional trace elements.

Leaching tests of the elements present in the sample were performed in Milli-Q water and five acidic solutions in particle size range $<0.1\text{-mm}$. Concentrations of major elements and trace elements in the leachate were determined by ICP-MS and ICP-AES.

In order to study the leaching of elements, the compliance leaching test EN 12457-2 (EN 2002) was applied at the Institute of Environmental Assessment and Water Research (Spain). This is a single batch leaching test performed at a liquid to solid ratio (L/S) of 10 L/kg with 24 h of agitation time and deionised water as leachant. In all cases, analyses were performed in duplicate. Major, minor, and trace element concentrations in solid sample and leachates were determined by means of ICP-MS and ICP-AES, respectively.

2.4 Leaching tests

The leaching tests are used to determine or evaluate the chemical stability of the waste when in contact with aqueous solutions, thus verifying the degree of mobilization of its nutrients. Thus, this assay seeks to reproduce in the laboratory the phenomena of drag, dilution, and desorption occurring by passing water through a waste when disposed in the environment. Such a test may represent several years of natural phenomena leaching (ARROIO, 1984). The leaching tests with acidic solutions are meant to reproduce the soil environment during the assimilation of nutrients by plant roots.

In evaluating the leachability of the material, a comparison is made between the concentration of the nutrient in the leachate and the crude residue. These values indicate the portion of waste released to the environment. The leaching test is influenced by the temperature, the type of leaching solution of the residue / leaching ratio of the number of extractions, the specific surface area of the waste, and the degree of agitation used in the assay (CHAMIE, 1994). Assays leaching of nutrients present in the sample were performed in Milli-Q water and five acidic solutions in particle size range <0.1-mm. The pH of each leachate was also measured (with a pH meter DM-2P Digimed) to trace the relationship between this parameter and leachables elements. All analyzes were performed in duplicate. The development of this research was based on six leaching methods (Table 1).

Table 1. Composition of the solutions extractors, processes and methodologies used in the leaching of nutrients.

Extractor	Extracting solution	Conc. (mol.L ⁻¹)	Amount of sample (g)	Amount of solution (mL)	Agitation (rpm)	Period of agitation (min)	Methodology
1	Milli-Q water		1	10	60	1440	EN 12457-2 (2002)
2	AC (C ₆ H ₈ O ₇)	0.02	5	500	40	30	MAPA – Brasil (2007)
3	AC (C ₆ H ₈ O ₇)	0.02	5	100	40	1440	Adapted of MAPA – Brasil (2007)
4	AC (C ₆ H ₈ O ₇)	0.01	5	50	300	1440	Silva (2009)
5	AO (C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O)	0.05	5	50	300	1440	Adapted of Silva (2009)
6	AO (C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O)	0.01	5	100	300	1440	Silva (2009)

According to Castilhos and Meurer, (2001), studies were been conducted for quantify the nutrient release rates of mineral sources for the nutrition of plants. In these studies, ion-exchange resins were used, saline solutions at sodium tetraphenylborate dilute, and low molecular weight organic acids such as citric and oxalic acids. These acids can facilitate rock weathering of minerals through formation on metalorganic complexes and are naturally produced by plants in the rhizosphere (root zone). Given this, these acids were used in this study as solutions extractors.

Although a mineral may have a high content of nutrients and, consequently, it can be considered as alternative fertilizer in potential, these nutrients may not be fully available to the extractors. Therefore, the extractors will define the element "available" that is a partial indication (or proportion) of the amount that the plant could absorb. In this way, one can deem it necessary to employ some sort of structural modification of this mineral in order to make the nutrient more accessible to the extraction process.

According to Bigham et al. (2001), some organisms are able to promote weathering in rocks through the secretion of low molecular weight organic acids. Oxalic acid, for example, is an agent for the efficient extraction of octahedral cations of rocks by combining protonic attack and complexation reactions (GIRGIN and OBUT, 2002).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Mineralogy

The results of the semiquantitative analysis of the minerals of the sample by X-ray diffraction are given in Table 2 and Figure 2A.

Table 2. Semiquantitative mineralogical characterization by X-ray Diffraction.

Mineral phase	(%)
Quartz	15
Anorthite	54
Sanidine	19
Cristobalite	1
Augite	10

According to these, the crystalline mineral assemblage is made of 54% anorthite, a Ca-plagioclase, feldspar with low resistance to weathering (ALLEONI and MELO, 2009). Therefore, it can release nutrients more easily to the environment. Sanidine contains high proportion of K. This mineral presents average resistance to weathering (ALLEONI and MELO, 2009). Augite, which composes 10% of the sample, a Fe-Mg-pyroxene, can release Si, Mg, Fe, and Ca and form new minerals (SONG and HUANG, 1988). Furthermore, the mining waste contains an undetermined proportion of glassy, non X-ray detectable mass that may supply also a number of elements to the soil.

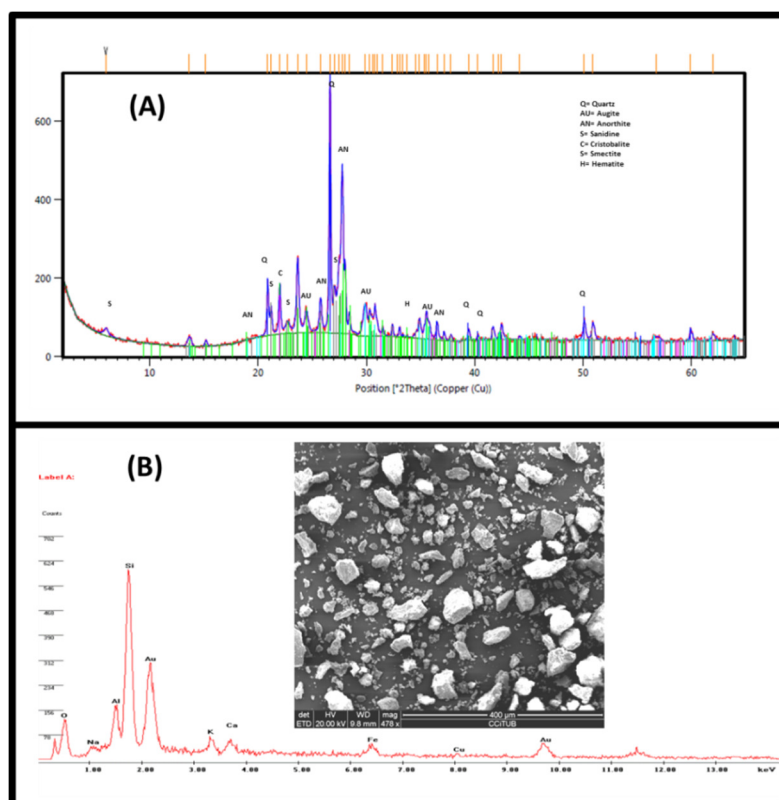


Figure 2 (A) – Diffractogram of X-rays from the sample of rock powder detailed in Table 2, (B) Elements detected by FE-SEM/EDS in the studied rock powder.

The analysis by FE-SEM/EDS proved to be a satisfactory technique that can be used for chemical characterization of volcanic rock dust sample, containing Al, Si, K, Ca, Fe, Cu, and Na most of the particles that were evaluated and later analysed with EDS (Figure 2B). The sample shows the irregular and angular morphology of particles (Figure 2B).

Petrographic results demonstrated that the rock consists predominantly of microphenocryst of plagioclase (anorthite), which occur as spherulitic aggregates, and smaller amounts of alkali feldspar (sanidine) and pyroxene (augite), which represent approximately 35% of the mineral phases present in the sample. Many of the microphenocryst of plagioclase anorthite and alkali

feldspar have stains of oxidation along of microfractures. The microphenocrysts of pyroxene (likely clinopyroxene (augite)) were very oxidized and replaced with opaque minerals, also occurring in a small fragments (Figure 3A and 3B). Some pyroxene crystals are more preserved, but the small size of the grains does not permit the determination of the optical properties to determine the existence of two pyroxenes.

Opaque minerals likely comprise titanomagnetite, which occur as microphenocryst and aggregated with skeletal shapes, often replacing the pyroxene. Apatites occur with relative abundance, constituting an accessory mineral phase.

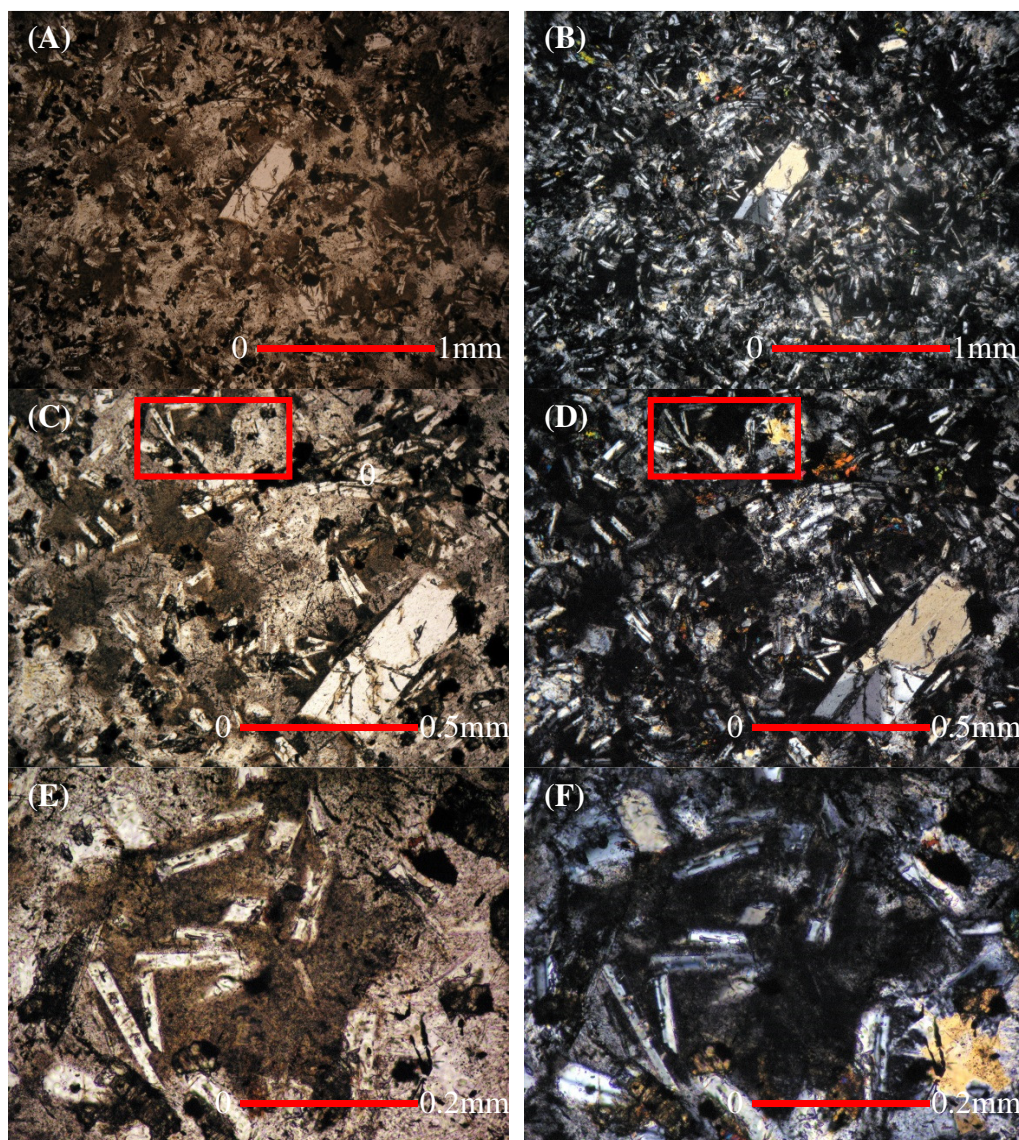


Figure 3. A and B: Phenocrysts of plagioclase in microcrystalline array composed of crystallites of plagioclase and pyroxene in spherulitic intergrowth (Natural Light (LN) and polarized light (PL)/ increase of 25 x/graphic scale 1.0 mm); C and D: showing in detail the

previous photomicrography the aggregates with spherulitic texture in the array (LN and LP/increase of 40 x/graphic scale 0.5 mm); E and F: detail of the area bounded in red (LN and LP/ increase of 100 x /graphic scale 0.2 mm), characterizing the occurrence of crystallites of plagioclase in association with mafic minerals and incipient micrographic texture.

3.2 Chemical characterization and mobility of the elements

Besides the SiO₂ that accounts for 64.8% of the whole rock, the main elements that make up the rock powder sample are shown in Table 3. According to these results, the Si comes from the quartz, anorthite, cristobalite, sanidine, and augite, detected in the sample by mineralogical analyses, but also for the amorphous glassy matrix.

Aluminum is the second most abundant element in the sample (Table 3). Studies by Kautzmann et al. (2011) and Nunes (2012) showed that basalt rock powder samples from the same region did not provide Al to the environment. This fact is important since Al⁺³ is toxic to plants and inhibits the growth and development of roots because it changes the adsorption of water and nutrients (MALAVOLTA, 2006). At pH values greater than 5.8, practically the entire Al appears as insoluble Al (OH)₃ therefore, non-toxic to plants (FAQUIN, 2005).

The presence of opaque minerals, probably titanomagnetite may be related to high content of iron and titanium. Iron is insoluble in aqueous medium, at pH >4 which is fundamental, because the excess iron can cause growth problems in plants and the necrosis in leaves (MALAVOLTA, 2006).

Both sodium, and potassium appeared in the sample with levels close to 0.6-1.5% of its composition probably due to the presence of sanidine.

Other inorganic chemicals elements analyzed represent less than 1.5% of the total composition of the sample. Of note was the abundance of elements such as Ca, P, and S, which with the weathering via hydrolysis are easily available to the soil (ALLEONI and MELO, 2009), thus providing macro and micronutrients essential for plant growth. The results of chemical composition by ICP-MS, and ICP-AES, EDS (Figure 2B) confirm that the sample under study is coming from minerals typical of volcanic rocks but specially for the amorphous glassy matrix.

Therefore, the methodology used has proved to be effective for analyses of rock powder with applicability in agriculture.

Table 3. Chemical composition of major elements and trace elements of rock powder.

Element	mg/kg	Element	mg/kg	Element	mg/kg	Element	mg/kg
Al	43769	V	84	Mo	1	Ho	2
Ca	16536	Cr	7	Pb	19	Er	4
Fe	28398	Co	14	Sn	5	Dy	7
K	16054	Ni	3	Nb	44	Yb	4
Mg	5047	Cu	66	Cs	7	Th	13
Na	14029	Zn	116	Ba	647	Hf	6
P	691	Ga	21	La	42	Ta	3
S	449	Ge	1	Ce	81	W	1
Mn	863	As	3	Pr	12	Tl	1
Li	17	Tb	1	Nd	35	Zr	243
Be	3	Rb	116	Sm	8	U	4
B	31	Sr	170	Eu	2		
Sc	19	Y	45	Gd	8		

ICP-MS analysis verifies that the concentrations of potentially toxic elements such as As, Pb, and Li, among others, do not represent environmental risk (Table 3).

3.3 Leaching tests

The concentrations of the fractions of the elements leached during standardized test of the European Union (12457-2, 2000) and other methodologies along with pH are expressed in Tables 4. The latter was a factor of great importance in geochemical mobility of the elements present in the sample of rock powder. Because, while the sample at pH = 7.55 have low nutrient release, in acids solution (that are present in the rhizosphere), the mobility of nutrients present in the sample increases considerably (Table 4).

Table 4. pH, concentration of elements in leachate rock powder and nutrient release potential of rock powder through the solutions extractors (percent).

pH	7.55	2,89	2,89	3,04	2,99	1,91
Nutrients	Extractor	Extractor	Extractor	Extractor	Extractor	Extractor
	1	2	3	4	5	6

	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Al	<1	0	651	2	602	1	700	2	717	2	4078	9
Ca	1	0	751	5	1132	13	1631	10	129	1	2690	16
Fe	<1	0	1119	4	947	3	1118	4	1796	6	9725	34
K	<1	0	320	2	201	1	177	1	135	1	506	3
Mg	<1	0	294	6	272	5	303	6	302	6	1541	30
Na	<1	0	403	3	202	1	232	2	130	1	632	4
P	0	0	592	85	527	76	243	35	555	80	644	93
S	<1	0	28	6	13	3	8	2	8	2	4	1
Si	<1	0	449	0	415	0	475	0	414	0	2341	0
Mn	0	0	178	21	222	26	236	27	160	18	603	70
Li	0	0	<1	1	<1	1	<1	2	<1	2.0	2	14
Be	0	0	<1	7	<1	6	<1	8	<1	6	<1	23
B	0	0	1	4	1	3	1	4	1	2	2	8
Sc	0	0	<1	3	<1	4	1	5	<1	2	1	7
V	0	0	2	3	1	2	2	2	3	3	13	16
Cr	0	0	3	50	2	25	2	30	1	17	4	67
Co	0	0	2	11	2	13	2	15	2	12	7	49
Ni	0	0	<1	24	<1	22	<1	26	<1	20	2	76
Cu	0	0	8	12	7	11	8	12	7	11	34	52
Zn	0	0	14	12	9	8	9	8	8	7	27	23
Ga	0	0	<1	2	<1	2	<1	2	<1	2	2	8
Ge	0	0	0	0	0	0	0	3	<0.1	2	<1	5
As	0	0	1	42	1	29	<1	23	<1	22	2	68
Rb	0	0	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sr	0	0	7	4	6	3	6	3	2	1	9	5
Y	0	0	6	13	6	14	6	13	<1	<1	<1	<1
Zr	0	0	8	3	5	3	9	4	7	3	25	10
Nb	0	0	1	2	<1	2	<1	2	2	5	13	29
Mo	0	0	<1	60	<1	15	<1	20	<1	9	<1	45
Sn	0	0	<1	5	<1	4	<1	3	<1	8	1	20
Ba	0	0	29	5	28	4	28	4	22	3	76	12
La	0	0	4	10	5	12	4	10	<1	<1	<1	<1

Ce	0	0	16	19	17	21	16	20	<1	<1	<1	<1
Nd	0	0	8	23	8	24	7	21	<1	<1	<1	<1
Hf	0	0	<1	9	<1	8	<1	9	<1	8	2	28
Ta	0	0	<1	11	<1	6	<1	8	1	43	3	83
W	0	0	<1	36	<1	33	<1	37	<1	41	<1	54
Pb	0	0	4	24	3	15	2	8	<1	1	<1	3
Th	0	0	<1	6	2	12	2	16	<1	1	<1	1
U	0	0	<1	6	<1	5	<1	6	<1	2	<1	16

Typically the fertilizers are applied directly into the soil near the plant roots (the rhizosphere). Specifically in this region, there is natural production of citric and oxalic acids (ERNANI et al., 2007). Therefore, the present study shows that this practice also applies using powder of rock, causing it to reduce the cost of agriculture and agrochemical consumption.

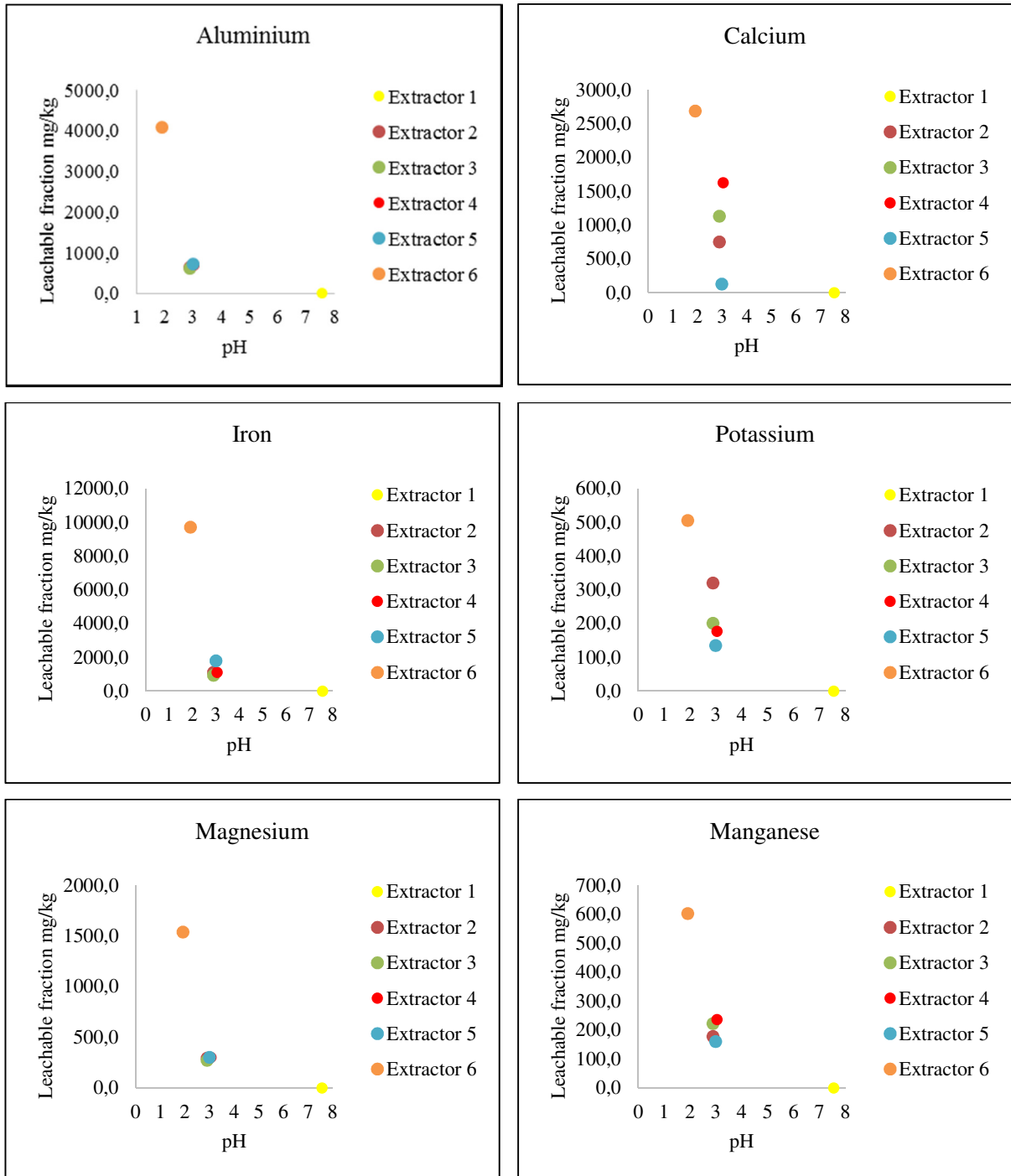
Chemical elements considered essential for the plants and, therefore, primary macronutrients are N, P, and K; secondary macronutrients-Ca, Mg, and S; and micronutrients Al, B, Co, Cu, Cl, Fe, Ni, Mn, Mo, and Zn (ARNON and STOUT, 1939). Concentrations of nutrients present in leachate of rock powder are presented in Table 4. Therefore, it can easily demonstrate that the lower the pH value (Figure 4), the greater mobility of the elements present in the rock powder and, with it, greater bioavailability. Specially, these elements associated to the amorphous phase can be more easily solubilized given that this amorphous component can be more weathered by acidic solutions than the crystalline minerals.

It is important to note that elements of high toxicity such As, Cd, and U, among others, have low bioavailability by being present in the sample at low concentrations. This reinforces the implementation of such material in food production, after all, even in extremely acid pH there was no high fraction leachable.

Aluminum, Fe, Ca, Si, Mg, Na, Mn, and K are the most mobile elements in the leaching tests (Figure 4), because they were detected in higher concentrations in the chemical composition of the sample (Table 3).

The acidics extractors solutions of the number 2 until 5, obtained similar concentrations, both for major elements as trace elements (Table 4). Table 4 shows that the concentrations of major elements and trace elements were the most abundant in the leachate of extractor 6 (extremely acid extractor). These elements can be easily explained given that the sample contains considerable proportions of aluminosilicates glass matrix (of low resistance to weathering) which when, proved during the leaching test, were attacked by oxalic acid releasing their

nutrients. Additionally, the high acidity conditions of extraction solution favors the amendment of the rock species that may contain macro and micronutrients, thus contributing to the increase of the concentration resulting in the dissolution of the leaching test. Additionally, it became clear that the mobility of all elements was dependent on pH.



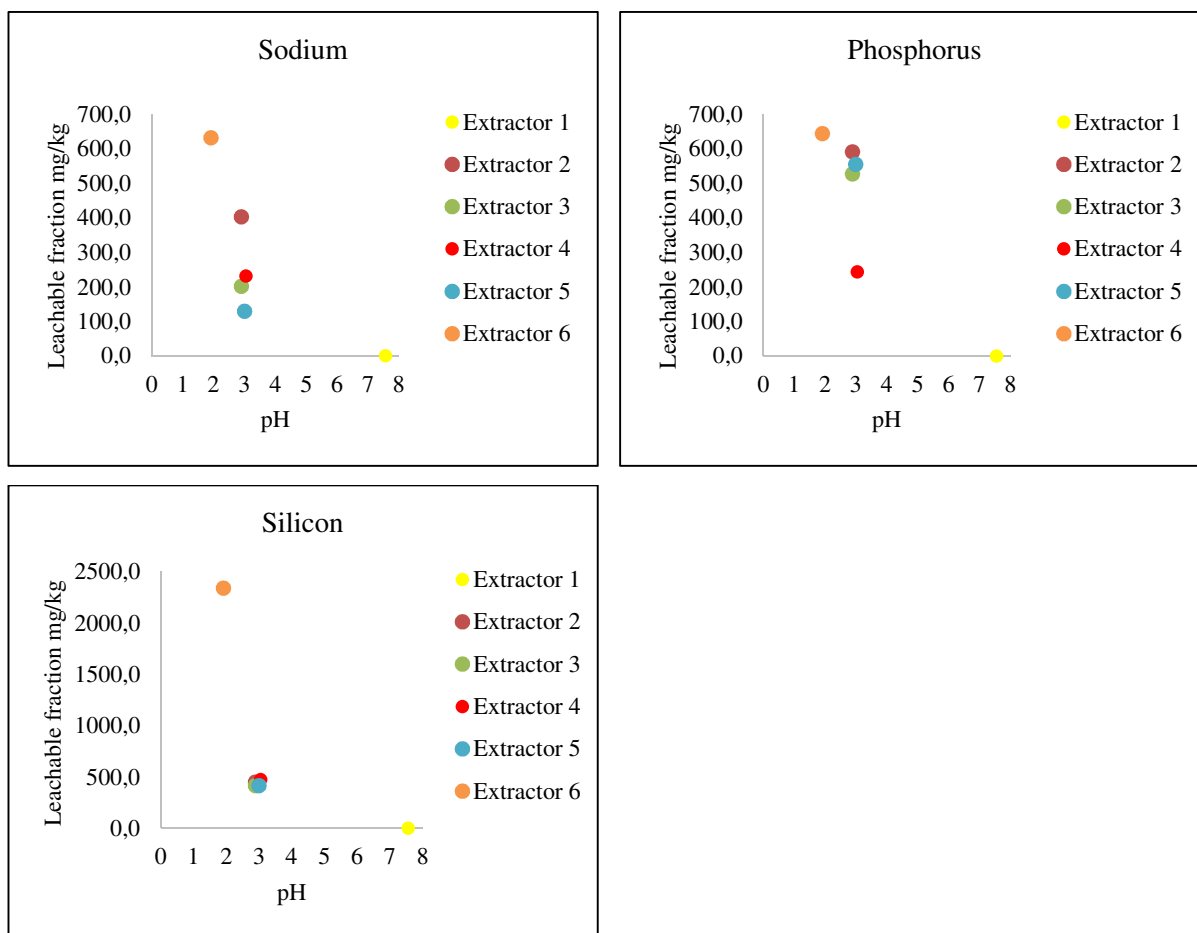


Figure 4. pH values and extractable proportions for different elements.

Despite the sample contain high concentrations of Al in its composition (Table 3), the leachable fraction of this element was 4,077 mg/kg (6 extractor), which corresponds to a potential release of 9.3%. This element undergoes weathering in acidic soil, releasing the aluminium to the environment, which can precipitate in the form of aluminum hydroxide (ALLEONI and MELO, 2009) that is practically insoluble in water. This can be confirmed with the data presented in Table 4, which presents a concentration of 0.2 mg/kg of water-soluble aluminium. However, the application of rock powder on the soil would not be impaired by the release of toxic elements for plants.

Calcium is slightly soluble in water, but its solubility in acidic solutions increased, presenting variable concentrations (751.5 mg/kg, 1,132.4 mg/kg, 1,630.7 mg/kg, and 129.3 mg/kg) in the leachate of the extractors solutions (2-5), respectively. However the extractor 6 presents a higher concentration (2,690.6 mg/kg) than the other extractors. The pH influence on mobility of this element, because calcium concentrations increased in the leachate with higher acidity. The data in Table 4 shows that the sample provided a 9,725 concentration mg/kg (486.27 mg/L) of Fe in leachate from 6 extractor, representing a potential release of 34.2%. Iron is highly

immobile at pH greater than 4.5 and its release increases with decreasing pH (SILVA et al., 2011). However, according to Sposito (1989), the ideal level of this nutrient in the soil must be in the range of 25,000 to 40,000 mg.L⁻¹. This demonstrates that although the sample has a high concentration of this micronutrient in its composition, the availability for the soil will be low. Potassium levels (135.5-506.2 mg/kg), Mg (272.5-1,541.3 mg/kg), Na (129.9 – 631.8 mg/kg), P (243.3 – 644.4 mg/kg) and Mn (160.2 - 603.2 mg/kg) leachate (Figure 4) leached an extractable proportion similar to other elements, even if they are less abundant, but of similar geochemical mobility, as expressed the quantification in Tables 3 and 4.

Phosphorous presented a high mobility in all leaching tests, mainly in the 6 extractor leachate, where practically the entire amount of P was released (93.3%) (Figure 4). In leachate of extractors (2-5), the concentration of Si was similar (448.8 mg/kg, 415.6 mg/kg, 475.2 mg/kg, and 414.5 mg/kg). In the leachate of the 6 extractor, their mobility was approximately five times greater (2,341 mg/kg) than in other leachates, which indicates that, if necessary, the rock powder can be tested together with other wastes in order to increase the mobility of this macronutrient in case cultivation requires the element to be bioavailable.

4. CONCLUSIONS

According to the results obtained in this study, it is concluded that the volcanic rock powder can be used as a source of macro and micro-nutrients to the soil, because it presents in its composition a relevant proportion of easily weathered glassy amorphous matrix as well as many silicate minerals such as plagioclase, pyroxene, and iron-magnesium minerals easily amendable. Leaching tests in an acidic medium demonstrated an influence on the release speed of these minerals, making the process faster and, consequently, the release of the elements/nutrients to the soil. The best extraction efficiencies were observed when the solution of oxalic acid 1% (6 extractor) was used as an extractor. However, the tests of nutrient release in acid solutions showed that only a fraction of the minerals are soluble. The characteristics of devitrification observed in the sample studied make interesting rock for jobs in stonemeal, by the ease of destabilization of glass in exogenous conditions. The weathering of this glassy matrix with the weathering of feldspars and pyroxenes, in addition to the clay which fill fractures and venules and that also occur in the array may be indicating a process of hydrothermal alteration, raising the potential for destabilization (replacement and/or transformation) of these mineral phases, with consequent increase of the cations release

potential that can contribute to soil remineralization in the region. With that, great there are advantages of agronomic use of volcanic rocks as fertilizer, as, for example:

- Insolubility of nutrients in water, resulting in smaller losses by leaching and fixation;
- Solubility of the nutrients in solution of weak acid, as existing in soil solutions, resulting in slow and efficient release of same for the cultures.

However, it can be concluded that the dust of volcanic rock has a promising potential as alternative fertilizer application of slow release in cultures that require nutrients in the long run, as for example, perennial crops.

Additionally, future studies will be carried out by mixing with volcanic rock powder and other materials such as sludge from the dairy and sweets industries, aiming at modifications in the structure of the rock powder and largest release of nutrients in smaller time interval.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful to Geologist Magda Bergmann by important contributions in this research, to Andréia Sander (CPRM/SUREG-PA) and Karen Pires (UNISINOS and DNPM/SUP/RS) by petrographic descriptions of sample, to the members of the research group of the Laboratory of Environmental and Development Studies Nanotechnology (LEADN), by the collaboration in the preparation of the sample, and to James Hower for editing. Also, to CNPq and FAPERGS for financial support and to Sindicato da Indústria de Extração de Pedreiras de Nova Prata to the supply of the sample.

REFERENCES

- ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. Química e Mineralogia do Solo. SBCS, Viçosa, 2009.
- ARNON D. I.; STOUT P. R. 1939. The essentiality of certain elements in minute quantity for plant with special reference to copper. *Plant Physiol.* (April 1939). 14(2):371-375. Retrieved December 14, 2012 from <http://www.plantphysiol.org/content/14/2/371.full.pdf+html>.
- ARROIO, L. A., HIGA, O. P. Teste de Lixiviação: descrição e análise de diferentes métodos. Grupo SIDERBRÁS, 1984.

BIGHAM, J. M., BHATTI, T. M., VUORINEN, A., TUOVINEN, O. H. Dissolution and structural alteration of phlogopite mediated by proton attack and bacterial oxidation of ferrous iron. *Hydrometallurgy*, 59, 301 – 309, 2001.

BRASIL. Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. Instrução Normativa SDA Nº 28, de 27 de Julho de 2007. *Diário Oficial da União* de 31/07/2007c, Seção 1, p. 11.

CASTILHOS, R.M.V; MEURER, E.J. Cinética de Liberação de Potássio dm Planossolo do Estado do Rio Grande do Sul, *Cienc. Rural* vol.31 no.6 Santa Maria Dec. 2001

CHAMIE, S. Encapsulamento de resíduos de lamas galvânicas através da solidificação em matriz de cimento. São Paulo, 1994. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

ERNANI, P.R., Almeida, J.A., Santos, F.C. Potássio. Fertilidade do solo, 1ª edição, Viçosa, Minas Gerais, p.551-594, 2007.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDISATION, 2002. Characterization of waste – leaching – compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle size below 4 mm. EN 12457–2:2002.

FAQUIN, V. Nutrição Mineral de Plantas, Lavras: UFLA / FAEPE, 2005.

GIRGIN, I., OBUT, A. Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Minerals Engineering*, 15, 683-687, 2002.

JUCHEM, P.L., STRIEDER, A.J., HARTMANN, L.A., BUM, T.M.M., PULZ, M., DUARTE, L.C., 2007, Geologia e mineralogia das gemas do Rio Grande do Sul. In: geociências. Ld. (Ed.) 50 anos de geologia, pp.177-197.

IBRAM, Instituto Brasileiro de Mineração – Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>, Data de acesso: 18/08/2014.

KAUTZMANN, R.M (Coord.). Caracterização do pó de rocha da britagem de basaltos na região da APL Basaltos Nova Prata-RS, para aplicação em Rochagem: Relatório 1. (2011) Divulgação às empresas.

LOUREIRO, F.E. L; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. Fertilizantes, agroindústria e sustentabilidade. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009.

MME, Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM, Produto 29, AGROMINERAIS, Relatório Técnico 52, Perfil do Potássio, Agosto de 2009, Disponível em: http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P29_RT52_Perfil_do_Potxssio.pdf, Acesso em: 14/10/2014

MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas. Piracicaba: CERES, 631p. 2006.

NARDY, Antônio José Ranalli; MACHADO, Fábio Braz; OLIVEIRA, Marcos Aurélio Farias de. As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e Considerações geoquímico-estratigráficas. Revista Brasileira de Geociências. v. 38, n. 1, p. 178-195, 2008.

NUNES, JÉSSICA MARIA GREGORY. Caracterização de resíduos e produtos da britagem de rochas basálticas e avaliação da aplicação na rochagem. 2012. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração) - Centro Universitário La Salle - Canoas.

NUNES, J.M.G., OLIVEIRA, C., KAUTZMANN, R.M.. Evaluation of the natural fertilizing potential of basalt dust wastes from the mining district of Nova Prata (Brazil). Journal of Cleaner Production. Vol. 73, online, 2014.

OLIVEIRA, M. L. M; AQUINO, J. A.. Amostragem. IN: Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2007. p. 3-34.

OLIVEIRA, M. L S.; WARD, C. R.; IZQUIERDO, M.; SAMPAIO, C. H.; BRUM, I. A.S. de; KAUTZMANN, R. M.; SABEDOT, S; QUEROL, X.; SILVA, L F.O. Chemical composition

and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Science of the Total Environment*. 430 (2012a) 34–47

OLIVEIRA, M. L. S.; WARD, C. R.; FRENCH, D.; HOWER, J. C.; QUEROL, X.; SILVA, L. F.O. Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. *International Journal of Coal Geology* 94 (2012b) 314–325

OLIVEIRA, B.R.G., FERREIRA, G.E., 2007, “Panorama brasileiro dos principais minerais industriais utilizados na produção de fertilizantes.”, **Anais...**: CETEM, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PRATES, F.B.S., VELOSO, H.S., SAMPAIO, R.A., ZUBA Jr., G.R., LOPES, P.S.N., SANTOS, E.L., MACIEL, L.A.C., FILHO, J.A.Z., 1998. Distrito Mineiro de Nova Prata, Distritos Mineiros do Estado do Rio Grande do Sul. 1o Distrito – DNPM. Porto Alegre., pp. 13–14.

QUEROL, X., WHATELEY, M.K.G., FERNANDEZ-TURIEL, J.L., TUNCALI, E., 1997. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, central Anatolia, Turkey. *International Journal of Coal Geology* 33, 255–271.

RAMOS, C.G.; MELLO, A.G.; KAUTZMANN, R.M. A preliminary study of volcanic rocks for stonemeal application. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. (aceito para publicação) 19/03/2014.

SCOLARI, D. D. G. Produção agrícola mundial: o potencial do Brasil. *Revista da Fundação Milton Campos*, Brasília, DF, 2006.

SILVA, A. S. S. Caracterização de flogopitito da Bahia como fertilizante alternativo de potássio. Dissertação de Mestrado, IQ/ UFRJ, 72p, 2009.

SILVA, L. F. O.; IZQUIERDO, M.; QUEROL, X.; FINKELMAN, R. B. OLIVEIRA, M. L. S; WOLLENSCHLAGER, M; TOWLER, M.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; MACIAS, F. Leaching of potential hazardous elements of coal cleaning rejects, *Environ Monit Assess* (2011) 175:109–126.

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

SOUZA, A. E., CARDOSO, V.R.S., 2008, DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral, Sumário Mineral, 2008, disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/fosfato.pdf>.
Data de acesso: 12/12/2013.

SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 345p. 1989.

THEODORO, S. H. Fertilização da terra pela terra: uma alternativa para a sustentabilidade do pequeno produtor rural. Tese de Doutorado. Centro de Desenvolvimento Sustentável da Universidade de Brasília (CDS/UnB). Brasília, 2000.

TOSCAN, Luciano; KAUTZMANN, Rubens Muller; SABEDOT, Sydney. O rejeito da mineração de basalto no nordeste do Estado do Rio Grande do Sul: diagnóstico do problema. R. Esc. Minas, Ouro Preto, 60(4): 657-662, 2007.

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES
FINAIS.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, conclui-se que o pó de rocha vulcânica pode ser empregado como fonte de macro e micronutrientes para o solo, pois apresenta na sua composição vários minerais silicatados, como piroxênios, plagioclásios e minerais ferromagnesianos facilmente alteráveis. Os ensaios de lixiviação em meio ácido demonstraram ter acelerado a liberação dos elementos/nutrientes para a solução extratora. As melhores eficiências de extração foram observadas quando a solução de AO 1% (extrator 6) foi utilizada como agente extrator. No entanto, os ensaios de liberação de nutrientes em soluções ácidas mostraram que somente uma fração dos minerais encontraram-se na forma solúvel.

As características de desenvolvimento lento e espontâneo da textura cristalina das rochas compostas, que apresentam aspecto vítreo, (i.e. desvitrificação) observadas na amostra estudada tornam a rocha interessante para emprego em rochagem, pela facilidade de desestabilização do vidro em condições exógenas. A oxidação dos feldspatos e piroxênios, além dos argilominerais que preenchem fraturas e vênulas e que também ocorrem na matriz, pode estar indicando um processo de alteração hidrotermal, elevando o potencial de desestabilização (substituição e/ou transformação) destas fases minerais, com consequente aumento do potencial de liberação de cátions que podem contribuir para a remineralização dos solos da região. Com isso, grandes são as vantagens agronômicas da utilização de resíduos de rochas vulcânicas como fertilizantes, como por exemplo:

- Insolubilidade dos nutrientes em água, resultando em menores perdas por lixiviação e fixação;
- Solubilidade dos nutrientes em solução de ácidos fracos, como existente nas soluções do solo, resultando em liberação lenta e eficiente dos mesmos para os vegetais.

Contudo, pode-se concluir que o pó de rocha vulcânica in natura possui um potencial promissor de aplicação como fertilizante alternativo de liberação lenta, em culturas que demandem nutrientes em longo prazo, como por exemplo, culturas perenes.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1. Avaliação da aplicação do pó de rocha vulcânica ácida em campo para cultivo de culturas, como milho, feijão, hortaliças, soja, videiras, etc.
2. Avaliação e quantificação das concentrações de nutrientes disponíveis no solo antes e depois da aplicação do pó de rocha vulcânica ácida.
3. Avaliação das plantas cultivadas com o pó de rocha vulcânica ácida em comparação com outras que não receberam o pó de rocha.
4. Estudos da aplicação de pó de rocha vulcânica ácida associada com materiais orgânicos, para verificar se há a potencialização da liberação de nutrientes, como sugere a literatura.
5. Avaliação da viabilidade econômica do uso de pó de rocha vulcânica ácida para o setor mineral e para a agricultura.
6. Avaliação das taxas de liberação do Si e do seu papel como nutriente disponibilizado e a influência do Si dissolvido na imobilização do Al, atuando como corretivo da toxicidade do Al trocável.