



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DOS VARVITOS DA FORMAÇÃO TACIBA E
AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM ÁCIDOS ORGÂNICOS PARA FINS DE
REMINERALIZAÇÃO DE SOLOS, TROMBUDO CENTRAL-SC**

João Paulo Bússolo Fernandes

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em
Geologia da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Marivaldo dos Santos
Nascimento.

Co-orientador: Prof. Dr. Juan Antônio Altamirano
Flores

Florianópolis

2019

João Paulo Bússolo Fernandes

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DOS VARVITOS DA FORMAÇÃO TACIBA E
AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM ÁCIDOS ORGÂNICOS PARA FINS DE
REMINERALIZAÇÃO DE SOLOS, TROMBUDO CENTRAL-SC**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Geologia do Centro de Filosofia e Ciências Humanas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Título de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Marivaldo dos Santos Nascimento.

Co-orientador: Prof. Dr. Juan Antônio Altamirano Flores

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Fernandes, João Paulo Bussolo

MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DOS VARVITOS DA FORMAÇÃO
TACIBA E AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM ÁCIDOS ORGÂNICOS
PARA FINS DE REMINERALIZAÇÃO DE SOLOS, TROMBUDO CENTRAL-SC
/ João Paulo Bussolo Fernandes ; orientador, Marivaldo
dos Santos Nascimento , coorientador, Juan Antônio
Altamirano Flores , 2019.

73 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de
Filosofia e Ciências Humanas, Graduação em Geologia,
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Geologia. 2. Agromineral. 3. Rocha Sedimentar . 4.
Rochagem. I. dos Santos Nascimento , Marivaldo . II.
Altamirano Flores , Juan Antônio. III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Graduação em Geologia. IV. Título.

João Paulo Bússolo Fernandes

**MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DOS VARVITOS DA FORMAÇÃO
TACIBA E AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM ÁCIDOS ORGÂNICOS
PARA FINS DE REMINERALIZAÇÃO DE SOLOS, TROMBUDO
CENTRAL-SC**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Bacharel em Geologia e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Geologia

Florianópolis, 16 de dezembro de 2019.



Prof. Marivaldo dos Santos Nascimento, Dr.
Coordenador do Curso de Graduação em Geologia - UFSC

Banca Examinadora:



Marivaldo dos Santos Nascimento, Dr. - Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina



Luana Moreira Florisbal, Dra. - Membro
Universidade Federal de Santa Catarina



Arcângelo Loss, Dr. - Membro
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a toda minha família por me apoiar em todas as minhas decisões e proporcionar o suporte necessário para a minha caminhada, sem vocês isso nunca seria possível.

Ao professor Marivaldo pela orientação e conhecimentos compartilhados ao longo deste trabalho, e por no começo do curso ter me concedido a oportunidade de entrada no Grupo de Análise de Bacias e Reservatórios (ANBAR).

Ao professor Juan pela coorientação e por sempre estar disposto a auxiliar quando solicitado.

Aos meus amigos e colegas de curso, principalmente, Tiago, Welligton, Ricardo, Vini e Bia, pelos ótimos momentos passados dentro e fora da faculdade.

Aos meus amigos Milton, Plínio e Digão, esses que mesmo não sendo da Geologia, tiveram para mim um papel muito importante durante esses anos de graduação.

A todos os professores do curso de geologia que passaram seus conhecimentos sobre os diversos temas relacionados a geologia durante esses anos.

A mineração Castelinho pela disponibilidade do material de pesquisa e todo suporte.

Ao pessoal do Laboratório de Classificação e Manejo de Solos em especial ao Daniel Heberle por toda ajuda e dedicação ao trabalho.

A empresa Geovita/Geológica representada aqui pelo Engenheiro de Minas Luiz Antônio pela oportunidade e experiência profissional compartilhada durante o estágio.

A Universidade Federal de Santa Catarina por todas as oportunidades oferecidas ao longo de toda a graduação.

Ao PFRH-PB 240 por viabilizar os recursos financeiros para a realização das etapas de campo e laboratório.

E as demais pessoas que contribuíram de maneira direta ou indireta para o desenvolvimento desse trabalho.

“Sonhos determinam o que você quer. Ação determina o que você conquista.”
(Aldo Novak)

RESUMO

A utilização de fertilizantes químicos e o manejo incorreto dos rejeitos de mineração são duas problemáticas que estão presentes a muito tempo em nossa sociedade. A utilização do pó-de-rocha como um remineralizador natural do solo pode ser uma solução para tais problemas. A partir da Lei brasileira 12.890 de 10/12/2013 alguns produtos podem ser considerados remineralizadores e passam a ser reconhecidos como uma categoria de insumo agrícola. Porém, não há definição de critérios de qualidade destes materiais quanto ao seu potencial de liberação de nutrientes às plantas. O objetivo deste trabalho foi a caracterização química, mineralógica e do potencial de liberação de nutrientes do varvito, rocha sedimentar pertencente a Formação Taciba, Bacia do Paraná, que é explotado no município de Trombudo Central, SC. Foram identificadas 3 unidades compostas por 11 litofácies. As amostras coletadas foram identificadas, e separadas, sendo uma parte encaminhada para a confecção de lâminas e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); e a outra foi moída e destinada para a realização de análise de fluorescência de raios X (FRX) e Difração de Raios-X (DRX). Para avaliar seu enquadramento como remineralizador de solos, foi realizado o experimento de avaliação da solubilidade dos minerais presentes na rocha. Para este fim, foi utilizado como amostra o pó-de-rocha já comercializado pela Mineração Castelinho, sendo usados os extratores água destilada, ácido cítrico ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), ácido acético ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) e ácido oxálico ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$). A solubilidade do pó-de-rocha foi testada em 6 (seis) tempos de contato com os extratores, sendo 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 16 e 32 horas. Porém, para este trabalho somente foram utilizados os resultados obtidos com o tempo de 8,0 horas. A rocha apresenta estruturas e elementos característicos do seu ambiente deposicional, como a presença de extraclastos entre as camadas, evidenciando assim o depósito com a influência de icebergs. Os minerais constituintes identificados pelos métodos analíticos foram: quartzo, microclínio, muscovita, clinocloro, plagioclásio, pirita, turmalina e zircão. Já com relação aos óxidos maiores, destaca-se a presença, em média, de até 2 % de cálcio, 2,8 % de magnésio e 2 % de potássio, elementos esses essenciais para a nutrição vegetal. Com relação a extração, os ácidos que apresentaram melhores resultados foram o oxálico e o acético, e a rocha apresentou resultados satisfatórios com relação aos elementos que foram liberados para o meio, com destaque para o cálcio e magnésio. Dessa maneira é possível e recomendável a utilização do varvito como um agromineral nas culturas próximas a região de extração dessa rocha, porém sugere-se testes de eficiência agronômica para então confirmar a eficiência do mesmo.

Palavras-chave: Agromineral. Rocha Sedimentar. Rochagem.

ABSTRACT

The use of chemical fertilizers and the mishandling of mining tailings are two longstanding problems in our society. Using rock dust as a natural soil remineralizer may be a solution to such problems. From Brazilian Law 12,890 of 12/10/2013 some products can be considered remineralizing and are now recognized as a category of agricultural input. However, there is no definition of quality criteria of these materials regarding their potential for nutrient release to plants. The objective of this work was the chemical, mineralogical and nutrient release potential characterization of the varvito sedimentary rock belonging to Taciba Formation, Paraná Basin, which is explored in the municipality of Trombudo Central, SC. Three units composed of 11 lithofacies were identified. The collected samples were identified and separated, with a portion sent for slide preparation and Scanning Electron Microscopy (SEM); and the other was ground and intended for X-ray fluorescence (FRX) and X-ray Diffraction (XRD) analysis. To evaluate its classification as remineralizer of soils, an experiment was carried out to evaluate the solubility of minerals present in the rock. For this purpose, the rock powder already sold by Mineração Castelinho was used as a sample, using distilled water, citric acid (0.02 mol L⁻¹), acetic acid (0.02 mol L⁻¹) extractors. and oxalic acid (0.02 mol L⁻¹). The solubility of the rock dust was tested in 6 (six) contact times with the extractors, being 1.0; 2.0; 4.0; 8.0; 16 and 32 hours. However, for this work only the results obtained with the time of 8.0 hours were used. The rock presents structures and elements characteristic of its depositional environment, such as the presence of extraclasts between the layers, thus evidencing the deposit with the influence of icebergs. The constituent minerals identified by the analytical methods were: quartz, microcline, muscovite, clinoclhorine, plagioclase, pyrite, tourmaline and zircon. In relation to the major oxides, the presence of up to 2% of calcium, 2.8% of magnesium and 2% of potassium, on average, are essential elements for plant nutrition. Regarding extraction, the acids with the best results were oxalic and acetic, and the rock presented satisfactory results in relation to the elements that were released to the environment, especially calcium and magnesium. Thus it is possible and advisable to use varvito as an agromineral in crops near the region of extraction of this rock, but agronomic efficiency tests are suggested to confirm its efficiency.

Keywords: Agromineral. Sedimentary Rocks. Rocks for Crops

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização da área de estudo: em (A) Mapa político do Brasil com destaque para o estado de Santa Catarina e município de Trombudo Central na porção centro-leste de Santa Catarina e; (B) Imagem satélite com a localização da pedreira Castelinho local onde foram coletadas as amostras.	19
Figura 2: Modelo de fácies para depósitos glácio-lacustres em contato com geleiras.	20
Figura 3: Dados anuais da produção e venda do varvito no município de Trombudo Central, Santa Catarina.	23
Figura 4: (A) imagem da Mina Castelinho mostrando a realização do Método de lavra em tiras, realizado por meio de disco diamantado, gerando resíduos finos; e (B) tanque de decantação onde são colocados os rejeitos finos misturados com água, afim de separar as partículas finas da água.....	24
Figura 5: Planta de beneficiamento automatizada utilizada pela Mineração Castelinho, na cidade de Trombudo Central/SC para a geração de variadas frações do varvito.	26
Figura 6: Representação da liberação dos elementos dos minerais decorrente do intemperismo das rochas.	29
Figura 7: Vista da parte superior do afloramento em estudo	31
Figura 8: Fluxograma dos procedimentos utilizadosps pelo CETEM para preparação e análise de amostras.	33
Figura 9: Microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6390LV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME).....	34
Figura 10: Equipamentos do Laboratório de Solos, Água e Tecidos Vegetais localizado no Centro de Ciências Agrárias (CCA) UFSC. A) balança de precisão utilizada para a pesagem do pó-de-rocha utilizado no experimento de extração; B) ácidos orgânicos utilizados como extratores, sendo eles ácido oxálico, ácido cítrico e ácido acético; C) agitador elétrico utilizado no experimento e D) equipamento utilizado para decantação, separando as partículas sólidas do líquido.....	36
Figura 11: Equipamento ICP - OES Optima Série 8x00, do Laboratório de Solos, Agua e Tecidos Vegetais localizado no Centro de Ciências Agrárias (CCA) UFSC, utilizado para análises de espectrometria.	37
Figura 12: Equipamentos de medição de pH e condutivímetro do Laboratório de Solos, Água e Tecidos Vegetais localizado no Centro de Ciências Agrárias (CCA) UFSC....	38

Figura 13: Mapa das Superssequências da Bacia do Paraná com o contorno estrutural do embasamento cristalino.	40
Figura 14: Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná com destaque para o Grupo Itararé, Formação Taciba, foco do presente trabalho.....	41
Figura 15: (A) Mapa político da América do Sul com destaque para o Brasil e Bacia do Paraná. (B) Mapa político do Brasil com destaque para a Bacia do Paraná e para a área de estudo. (C) Mapa geológico simplificado da área de estudo, localizada no município de Trombudo Central, região centro-leste de Santa Catarina (Base de dados GEOBANK/CPRM/EPAGRI-CIRAN).....	43
Figura 16: Frente de lavra da mina Castelinho com destaque para UNIDADE III, formada pelas litofácies PTC – 1K (A), PTC - 1J (B) e PTC – 1I (C).....	45
Figura 17: Seção colunar composta da frente de lavra da Mina Castelinho com as principais feições sedimentares de exibidas pelos estratos estudados.....	47
Figura 18: Amostras coletadas na pedreira pertecente a mineração castelinho, Trombudo Central, Santa Catarina, com destaque as feições encontradas: intraclastos (1A, 1B, 1C, 1E, 1I e 1J) e granocrescência e granodecrescência (1D, 1F, 1G, 1H e 1K).....	48
Figura 19: Difratoograma da amostra PTC 1 A identificando os principais constituintes minerais.	50
Figura 20: A) Intraclasto de arenito fino argiloso com grãos de quartzo angulosos (Qz) envolvido em matriz argilosa maciça com grãos de quartzo dispersos. B) Fragmento de arenito composto principalmente por quartzo. (Qz) caído em siltito.	51
Figura 21: amostra PTC 1B com destaque para o clasto caído constituído principalmente por quartzo (Qz), além de minerais pesados como zircão (Zr) e turmalina (Tm).	52
Figura 22: Fotomicrografias (MEV) e EDS dos constituintes detríticos das fácies PTC-1G, PTC-1H, PTC-1I e PTC-1J. A) Visão geral do arcabouço da rocha e espectro da clorita (Clo). B) Grãos cúbicos de pirita (Pi). C) vista geral do arcabouço da rocha com destaque para clorita (Clo) e albita (Ab). D) presença de grãos folheados de clinocloro (Clo).....	53
Figura 23: Fotomicrografias (MEV) e EDS dos constituintes detríticos das fácies PTC-1G, PTC-1H, PTC-1I e PTC-1J. A) Visão geral do arcabouço da rocha e espectro da albita (Ab). B) Grãos folheados de clorita (Clo). C) vista geral do arcabouço da rocha com destaque para clorita (Clo) e albita (Ab). D) presença de grãos de microclínio (Mic) e clinocloro (Clo).	54

Figura 24: Coluna estratigráfica do afloramento em estudo, com a curva de regressão e transgressão de geleira, relacionada com as análises de FRX em cada fácies identificada, com destaque para o óxido de silício, óxido presente em maior quantidade nas amostras, óxido de magnésio (MgO), óxido de potássio (K₂O) e óxido de cálcio (CaO) óxidos essenciais para classificação do Pó de varvito como remineralizador natural de solo.....57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Litofácies sedimentares presentes no afloramento da pedreira Castelinho, Trombudo Central/SC.	46
Tabela 2: Resultados da análise petrográfica dos varvitos da pedreira castelinho, Trombudo Central, Santa Catarina.	49
Tabela 3: Principais minerais das amostras identificados por Difração de Raios-X..	50
Tabela 4: Tabela apresentando os principais óxidos maiores que compõe as amostras de cada fácies identificada.	56
Tabela 6: Valores médios do pH e de Condutividade Elétrica (CE) dos extratos após o contato com o pó-de-rocha utilizado.	58
Tabela 7: Teores de Ca, Mg, Na, K, Si e AL (mg kg^{-1}) solubilizados pela água destilada, ácidos cítrico 0,02 mol L ⁻¹ , acético 0,02 mol L ⁻¹ e oxálico 0,02 mol L ⁻¹ para o pó do varvito após agitação de 8,0 h.	59
Tabela 7: Comparativo entre o varvito e demais rochas comumente utilizadas como remineralizadores naturais de solo (%).	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB – Albita
ANM – Agência Nacional de Mineração
ANBAR – Análise de Bacias Sedimentares e Reservatórios
CPRM – Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
CLO – Clinocloro
CTC – Capacidade de troca de cátions
DF – Distrito Federal
DR-X – Difração de raios-x
EDS – Espectroscopia por energia dispersiva
EPAGRI/CIRAM - Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina/Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina
Fm – Formação
FR-X – Fluorescência de raios-x
GO – Goiás
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP – OES - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
LABAC – Laboratório de Bacias Sedimentares e Reservatórios
LABLAM – Laboratório de Mineração
LAMIR – Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
LABSED – Laboratório de Sedimentação
MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV – Microscópio Óptico de Varredura
MG – Minas Gerais
MS – Mato Grosso do Sul
MT – Mato Grosso
NPK – Nitrogênio, fósforo e Potássio
Pi – Pirita
PR – Paraná
PTC – Projeto Trombudo Central
ROM – Run of Mine
RO – Rondônia
RS – Rio Grande do Sul
SC – Santa Catarina
SP – São Paulo
SISCOMEX – Sistema Integrado de Comércio Exterior
UFPR – Universidade Federal do Paraná
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
Zr – Zircão

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

Al – Alumínio
Al₂O₃ – Óxido de Alumínio
As – Arsênio
B – Boro
Br – Bromo
Ca - Cálcio
CaO – Óxido de cálcio
Cd – Cádmiio
Cl – Cloro
cm – centímetro
Cr – Cromo
Cu – Cobre
d – Distância
F – Flúor
Fe – Ferro
Fe₂O₃ – Óxido de ferro
g – Grama
H₃Bo₃ – Ácido bórico
I – Iodo
K – Potássio
KCl – Cloreto de Potássio
kV – Quilovolt
K₂O – Óxido de potássio
mA – Miliampere
Mg - Magnésio
mg- Miligrama
MgO – Óxido de magnésio
mm – Milímetro
Mn – Manganês
MnO – Óxido de Manganês
mL – Mililitro
Mo – Molibdênio
mol – Molar
Mt – Megatonelada
N – Nitrogênio
Na – Sódio
Na₂O – Óxido de sódio
P – Fósforo
Pb – Chumbo
P₂O₅ – Óxido de fósforo
pH - potencial Hidrogeniônico
S – Enxofre
s – Segundos
Se – Selênio
Sen – Seno

SiO₂ – Óxido de silício
So₃ – Óxido Sulfúrico
Ta – Tântalo
TiO₂ – Óxido de titânio
Th – Tório
ton – Tonelada
Zn – Zinco
Å – Angstrom
°C - Graus Celsius
% - Porcentagem
US\$ - Dólar
λ – Lambda
θ – Teta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS.....	16
1.1.1	Principal	16
1.1.2	Específicos	16
1.2	JUSTIFICATIVA.....	17
1.3	LOCALIZAÇÃO DA MINA DE VARVITO.....	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO	20
2.1	VARVITOS.....	20
2.2	IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DOS VARVITOS.....	23
2.3	A ROCHAGEM	26
2.4	INTEMPERISMO QUÍMICO EM AMBIENTES GLACIAIS	28
2.5	DISSOLUÇÃO DO REMINERALIZADOR	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	31
3.2	COLETA DE DADOS DE CAMPO.....	31
3.3	COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	32
3.4	PETROGRAFIA	33
3.5	ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	35
3.6	ANÁLISE GEOQUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	35
3.7	EXTRATORES DE SOLUBILIDADE	36
4	CONTEXTO GEOLÓGICO.....	38
4.1	BACIA DO PARANÁ	38
4.2	FORMAÇÃO TACIBA	41
5	RESULTADOS.....	42
5.1	FÁCIES SEDIMENTARES	42

5.2	COMPOSIÇÃO MINERAL.....	49
5.3	COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA: ÓXIDOS MAIORES NA ROCHA TOTAL.....	55
5.4	EXTRATORES	58
6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	60
6.1	AMBIENTE SEDIMENTAR DA UNIDADE E A MINERALOGIA DOS DEPÓSITOS.....	60
6.2	NUTRIÇÃO VEGETAL.....	61
7	CONCLUSÕES	64
8	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Os ‘varvitos’ são rochas sedimentares da Formação Taciba, localizados no município de Trombudo Central, SC, e têm como principal finalidade o uso na construção civil, como brita para pavimentação de estradas, ou como rocha ornamental para revestimento de paredes e muros, tendo sua reserva estimada de aproximadamente 214.298.574 toneladas (DNPM, 2016).

A atividade de mineração dessas rochas tem gerado grande quantidade de rejeitos, que apresentam tamanhos variados, desde fragmentos grosseiros (maiores que 2,00 mm) resultantes das etapas de britagem até partículas finas de tamanho silte e argila. E esses materiais, depois de gerados, são depositados em tanques de decantação. A maioria desses rejeitos acaba se tornando um problema econômico, social e até mesmo ambiental.

Nos últimos anos, entretanto, esses rejeitos vêm sendo utilizados como remineralizadores de solos (Bergmann *et al.*, 2014; Schallenberger *et al.*, 2019; Theodoro; Leonardos, 2011), uma alternativa para os proprietários de minas na região para seu aproveitamento. Consequentemente, o “pó de rocha” (ou rochagem) como fertilizante vem se tornando uma prática contínua, especialmente, na agricultura familiar em Trombudo Central e em municípios vizinhos.

A utilização do “pó de rocha” como fertilizante natural se deve à presença de elementos químicos, tais como K, Ca e Mg, considerados macronutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas que, portanto, podem substituir, em parte, a utilização de fertilizantes químicos. A rochagem corresponde a uma alternativa mais econômica aos fertilizantes químicos, elaborados com insumos importados de custo elevado, além de suprir produtores de alimentos orgânicos e agroecológicos, e atender a uma gama de pessoas interessadas no acesso a alimentos mais saudáveis e produzidos com menor impacto sobre o meio ambiente.

A comercialização do “pó de rocha” deverá ser regulamentada por normas complementares à recente **Lei nº 12.890, de 10 dezembro de 2013**, que inclui os remineralizadores de solos como nova categoria de insumos para a agricultura, definindo parâmetros e procedimentos necessários para o aproveitamento destas substâncias.

Remineralizadores (RM) são materiais de origem mineral que tenham sofrido apenas redução de tamanho por processos mecânicos e que alterem a fertilidade do solo por meio de adição de nutrientes para as plantas, bem como, promovam a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo. Esta definição consta na Lei Federal 12.890, publicada no Diário Oficial da União de 10 de dezembro de 2013, que institui os RM como uma nova classe de insumo agrícola.

Vários pesquisadores utilizaram ácidos orgânicos de baixo peso molecular em diferentes concentrações para avaliar o potencial de solubilização de minerais das rochas (HUANG; KELLER, 1970; HUANG; KIANG, 1972; GILKES; PRIYONO, 2008; RAMOS *et al.*, 2014 e 2016; AZEVEDO, 2014), na tentativa de simular as reações naturais de intemperismo que ocorrem no solo. No entanto

necessita-se um aprofundamento nos estudos sobre os extratores que melhor estimem a liberação de nutrientes ao solo

Dessa forma, o presente trabalho busca avaliar o potencial do “Varvito” como um remineralizador natural de solos, por meio de técnicas analíticas. Tal prática servirá como uma avaliação preliminar, com base nos seus constituintes mineralógicos e geoquímicos. Porém, para uma análise completa e eficaz é necessário a realização de testes de eficiência agrônômica, com o pó do varvito.

Esse trabalho apresenta a análise petrográfica e geoquímica de rochas várnicas utilizadas como fertilizantes na região de Trombudo Central e tece considerações sobre o potencial destas rochas como fertilizantes naturais conforme a solubilidade apresentada por meio de extração ácida.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Principal

O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar a composição mineralógica e geoquímica do varvito de Trombudo Central e analisar a distribuição estratigráfica dos elementos nos estratos investigados e analisar o potencial da rocha como um remineralizador de solos.

1.1.2 Específicos

- 1) Caracterizar os aspectos sedimentares deposicionais (estruturas sedimentares) nos diferentes intervalos estratigráficos expostos nas frentes de lavras;
- 2) Determinar os constituintes minerais e as concentrações de elementos químicos nos litotipos;
- 3) avaliar o potencial do pó de rocha como remineralizador de solos.

1.2 JUSTIFICATIVA

O território brasileiro é constituído, na sua maior parte, por solos ácidos e pobres em nutrientes, como K e Ca (EMBRAPA, 2013), elementos químicos essenciais para nutrição vegetal. Para correção e aumento da produtividade são utilizadas grandes quantidades de adubos e fertilizantes. Adubos e fertilizantes são classificados como orgânicos e inorgânicos (minerais), e são substâncias utilizadas para correção do solo e nutrição das plantas.

Por apresentar respostas rápidas, os adubos minerais ainda são os mais utilizados. Tais adubos são desenvolvidos em indústrias químicas utilizando como base sais dos principais nutrientes necessários às plantas, como o nitrogênio, potássio, fósforo, entre outros. Porém, tais fertilizantes possuem um valor muito mais elevado e englobam cerca de 40% dos custos variáveis de produção, decorrente desse gasto é visto que há a necessidade de se buscar alternativas econômicas aos fertilizantes tradicionais (MARTINS *et al.*, 2008).

Os principais fertilizantes utilizados na agricultura são a base de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), pois são macronutrientes necessários para todas as plantas, sendo o Brasil um dos maiores importadores desse tipo de fertilizante (OLIVEIRA, 2008).

Assim, como em todo o Brasil, a situação em Santa Catarina não difere muito, o Estado, mesmo possuindo apenas 95.736,165 m², sendo o vigésimo estado brasileiro em extensão territorial, ficou em 9º lugar entre os maiores produtores agrícolas do Brasil no ano de 2015, segundo dados do IBGE. Dessa maneira, o consumo de fertilizantes acaba sendo também muito elevado, segundo o *International Plant Nutrition Institute* (INPI), em 2017, foram consumidas mais de 800 mil toneladas de fertilizantes no estado (INPI, 2017).

O elevado consumo dos fertilizantes convencionais, defensivos agrícolas e desenvolvimento de espécies geneticamente modificadas (OGMs) é justificado devido a rápida e efetiva resposta ao aumento da produtividade na agricultura. No entanto, nos países em desenvolvimento, como o Brasil, os elevados custos, diretos e de transporte dos fertilizantes, o despreparo tecnológico e baixo poder financeiro do pequeno agricultor, são fatores limitantes ou impeditivos para a sua utilização (LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2009).

Nesse contexto, insere-se a utilização do pó-de-rocha, alternativa economicamente viável para o pequeno agricultor, que por um preço mais baixo estará disponibilizando para sua cultura macro e micronutrientes essenciais para o seu adequado desenvolvimento.

Além da questão econômica, no quesito ambiental, a utilização do pó-de-rocha, também se torna uma alternativa viável, visto que grande parte dos rejeitos gerados pela exploração de recursos minerais não possui um destino adequado, acabam se tornando um problema para as empresas responsáveis pela extração, pois quando não são descartados de forma legal acabam provocando

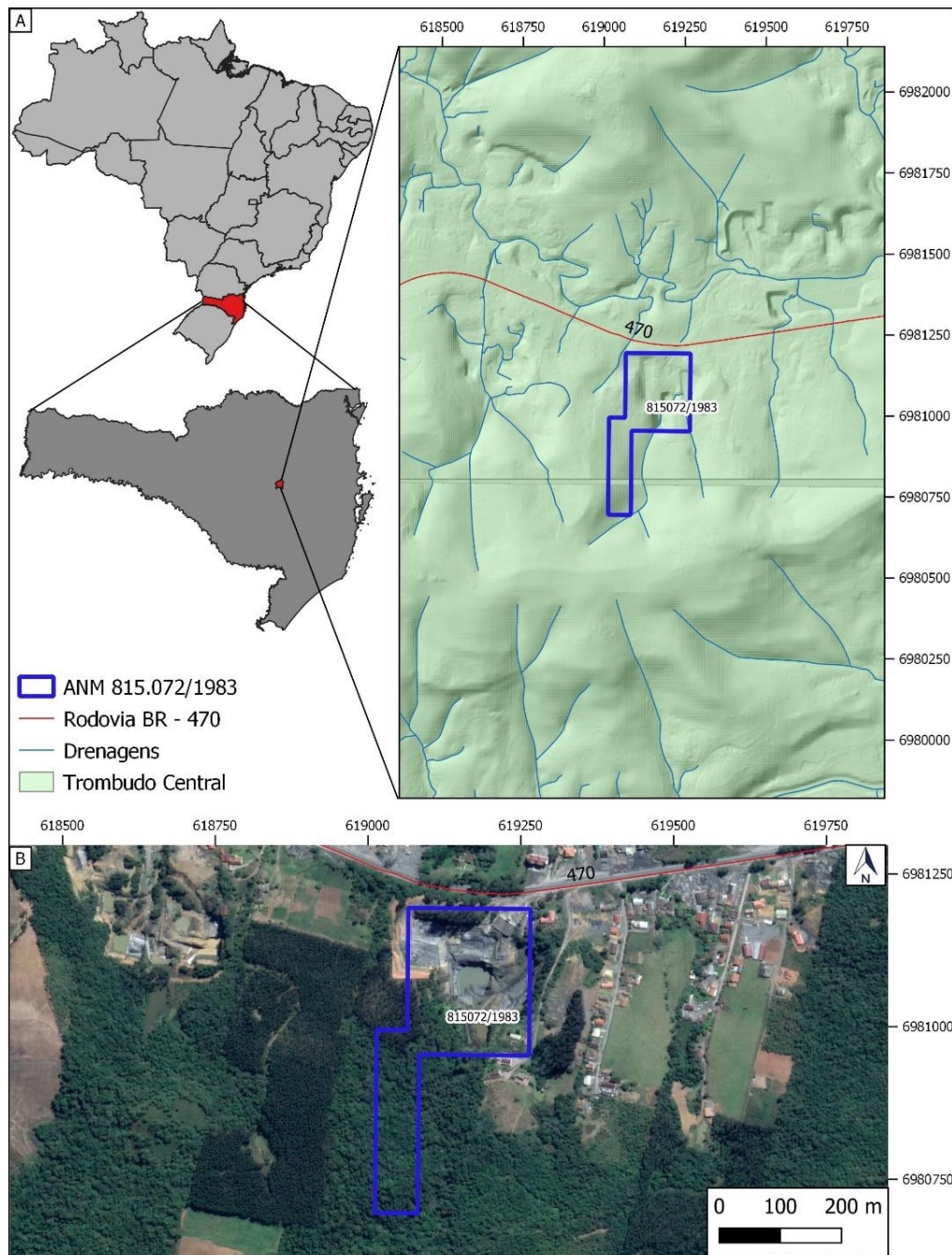
degradação do meio ambiente e contaminação dos mananciais de água e do solo (MENEZES *et al.*, 2002).

Dessa maneira, busca-se avaliar os constituintes químicos e mineralógicos dos varvitos de Trombudo Central para que dessa maneira possa-se observar se o mesmo possui uma resposta positiva para a utilização como um remineralizador natural do solo, dando um destino final para os rejeitos da mineração.

1.3 LOCALIZAÇÃO DA MINA DE VARVITO

A mina de varvito está localizada no Município de Trombudo Central, região central do Estado de Santa Catarina (Figura 1). Nesta mina, as frentes de lavra exibem ampla continuidade lateral e vertical, o que permite a analisar a sucessão de estratos e observar a variação lateral e vertical de fácies sedimentares.

Figura 1: Localização da área de estudo: em (A) Mapa político do Brasil com destaque para o estado de Santa Catarina e município de Trombudo Central na porção centro-leste de Santa Catarina e; (B) Imagem satélite com a localização da pedreira Castelinho local onde foram coletadas as amostras.



Fonte: Do Autor, 2019.

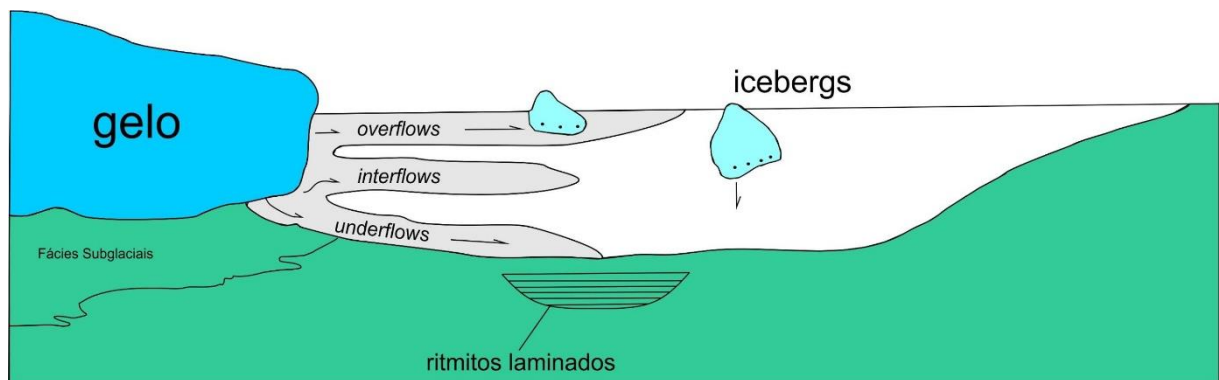
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 VARVITOS

Varvitos são rochas sedimentares formadas pela alternância rítmica de camadas detríticas (cor clara) e pelíticas (cor escura), de espessura centimétrica a decimétrica, resultando numa textura listrada marcante e aspecto laminar, o intervalo rítmico formado pelas duas bandas é denominado “varve” e materializa o período deposicional de um ano (DNPM, 2018). Segundo Popp (2002), os depósitos várvidos são os principais depósitos glácio-lacustres, formado em um corpo de água ou lago pró-glacial em contato parcial ou temporário com a margem da geleira (Figura 2), sendo então uma rocha diretamente relacionada com ambientes glaciais.

Segundo Vesely & Assine (2002) ambientes glaciais são locais onde o gelo e as águas derivadas do degelo são os principais agentes, responsáveis pelo transporte e pela deposição de sedimentos. Englobam tanto os ambientes em contato direto (glaciogênicos), quanto adjacentes e influenciados por geleiras (pró-glaciais).

Figura 2: Modelo de fácies para depósitos glácio-lacustres em contato com geleiras.



Fonte: Modificado de Eyles & Eyles (2002)

Com relação ao ambiente de deposição que teria dado origem aos varvitos expostos no afloramento estudado, Canuto (1993) sugere que tais rochas corresponderiam a uma das cinco fácies que abrangeriam um sistema deposicional glaciomarinho proximal, provavelmente relacionadas a leques de depósitos flúvio-deltaicos subaquáticos e lateralmente relacionados. Este registro representaria um período de importante aporte subaquático de detritos glaciogênicos, dentro da sugerida sub-bacia marinha onde atualmente se localizam os varvitos.

Santos *et al.* (1992) e Canuto (1993) admitem para os varvitos de Trombudo Central uma deposição a partir de icebergs (ambiente próglacial), isso decorrente da variação granulométrica nos

estratos, onde é possível encontrar tanto a fração argila como a presença de clastos caídos, esses variando de grânulos à matações. São fragmentos líticos principalmente, de granito, quartzito e também rochas sedimentares.

Os autores ainda citam que além dos clastos há a ocorrência de mais elementos atribuídos a arrasto de icebergs, como por exemplo, lentes de sedimentos areno-silto-argilosos e montículos de detritos despejados ("dumped"), e depósitos de aterramento ("grounding"), e ocorrência de pelotas de argila, dispersos entre e dentro das camadas e estão associados a conjuntos de sulcos sobre plano de estratificação dos ritmitos.

Esses autores propõem um modelo deposicional envolvendo a deposição dos ritmitos, que interpretados como varvitos, em reentrância da linha de costa, isolada por variação do nível do mar, e em contato com frente de geleira em processo de desagregação ("calving"), produzindo fluxo abundante de água de degelo.

É possível que o padrão verificado de espessamento dos níveis estratigráficos em direção ao topo da sucessão indicaria um processo de aumento na proximidade da frente da geleira, ou fonte de água de degelo, registrado pelo sistema deposicional sugerido (Rocha-Campos & Sundaram, 1981).

Os varvitos encontrados nos municípios de Trombudo Central/SC e de Itu/SP, são rochas pertencentes ao Grupo Itararé, que têm sido alvo de muitos estudos relacionados com sua origem, ligação à atividade glacial direta ou indireta, se marinhos ou lacustres, e a ocorrência de uma possível anualidade deposicional. No entanto, devido à complexidade do registro sedimentar do Grupo Itararé, ditada não somente pelas peculiaridades do ambiente glacial, mas também pela irregularidade do substrato cristalino e pela atividade tectônica pós-deposicional (CAETANO-CHANG & FERREIRA, 2006).

Os varvitos são característicos de ambiente glácio-lacustre, porém podem ocorrer também em ambientes costeiros, os varvitos costeiros e lacustres são caracterizados pela deposição de duas lâminas sazonais que se distinguem pela variação em seu conteúdo de componentes terrígenos biogênicos e detríticos (BAUMGARTNER *al.*, 1989). As camadas ou lâminas claras indicam deposição por ação de correntes densidade, durante o verão (degelo), seguidas da decantação de lâminas de silte/argila, durante o inverno, quando o lago se encontrava congelado (ROCHA-CAMPOS, 2002).

Nogueira e Netto (2001) sugerem que as rochas que afloram na região pertencem a um ambiente glacio-marinho, isso decorrente da presença de cristais de pirita framboidal, microfósseis do gênero *Tasmanites ssp.* e ocorrência de pequenos pacotes cíclicos, de 2 cm de espessura, com estruturas de correntes trativas, demonstrando a atuação de marés nesse ambiente.

Os sistemas deposicionais glacio-marinhos são ambientes diretamente influenciados por processos glaciais, como avanço e recuo de geleiras, o clima regional é um importante controle do tipo de sedimentação, relacionado principalmente a quantidade de água de degelo. Em regiões temperadas ocorre uma grande quantidade dessa água proveniente de degelo, aumentando assim a ocorrência de sedimentos finos (ANDERSSON, 2002).

Segundo Baumgartner *al.*, (1989), os varvitos marinhos se acumulam em locais caracterizados pela ocorrência de água com deficiência em oxigênio, em contato com o fundo do mar, o que inibe o desenvolvimento de vida bentônica. Smith & Ashley, (1985) sugerem que a formação do varvito de Trombudo Central tenha ocorrido em um fiorde, isolado por oscilação do nível do mar e dominado pela influência de água doce. A granulometria presente, silte e argila e a rara ocorrência de marcas onduladas e de ondulações isoladas decorrente, por sua vez, são indicativas de posição mais distal do ritmo dentro da bacia de sedimentação e de profundidade de água relativamente grande.

Rocha-Campos & Sundaram (1981) e Rocha-Campos *et al.*, (1981) classificam estes depósitos como varvitos. Por outro lado, Canuto (1993) os considera apenas como ritmos que correspondem a transição entre o varvito e folhelhos marinhos, apresentando clastos dispersos a eles sobrepostos, na ocasião do início da transgressão do mar, então ocorrida, com episódios de tempestades associados.

Segundo Rocha-Campos & Sundaram (1981) e Rocha-Campos *et al.* (1981), a proximidade entre o ritmo e o folhelho escuro superior, são indicativos de condições marinhas, de um lado, e condições de água doce ou salinidade muito baixa, requeridas para a formação de varves, de outro, sugerindo a deposição do sedimento sob condições de influxo intenso de grandes volumes de água de degelo. Esses autores utilizando dados sedimentológicos, paleomagnéticos e palinológicos identificaram indícios de controle sazonal na deposição do ritmo, além da regularidade na deposição dos ritmos e ocorrência de contato brusco entre as camadas de silte e argila.

Eyles & Eyles, (2010), citam que sedimentos ritmicamente laminados também podem ocorrer em lagos e ambientes marinhos sem evidenciarem sazonalidade, tais sedimentos estariam relacionados a depósitos turbidíticos. Para Smith & Ashley (1985), a grande diferença entre varvitos e turbiditos é a relação de espessura entre as camadas de cada par. Nos turbiditos, ambas frações granulométricas são transportadas para o sítio deposicional ao mesmo tempo, o que significa que as espessuras das duas camadas devem variar proporcionalmente. Porém no caso dos varvitos, a camada argilosa possui espessura constante, pois depende somente do tempo de decantação e da profundidade da bacia, enquanto que as camadas de siltito e arenito variam de acordo com duração e energia dos fluxos de fundo. Porém, este critério nem sempre é válido, visto que a proporção de argila depende da posição em relação aos lobos turbidíticos, que mudam de posição com o tempo.

Segundo Mendes (1944), a sazonalidade encontrada nos ritmos seria interpretada com base na influência glacial no processo de sedimentação, onde no verão as águas de degelo, com densidade superior, abasteceriam o lago fluindo rente ao fundo, sob forma de correntes de turbidez de baixa densidade. Esta corrente transportaria e depositaria a fração mais grossa, enquanto as partículas argilosas seriam depositadas por decantação, durante o inverno, quando a superfície do lago congelasse.

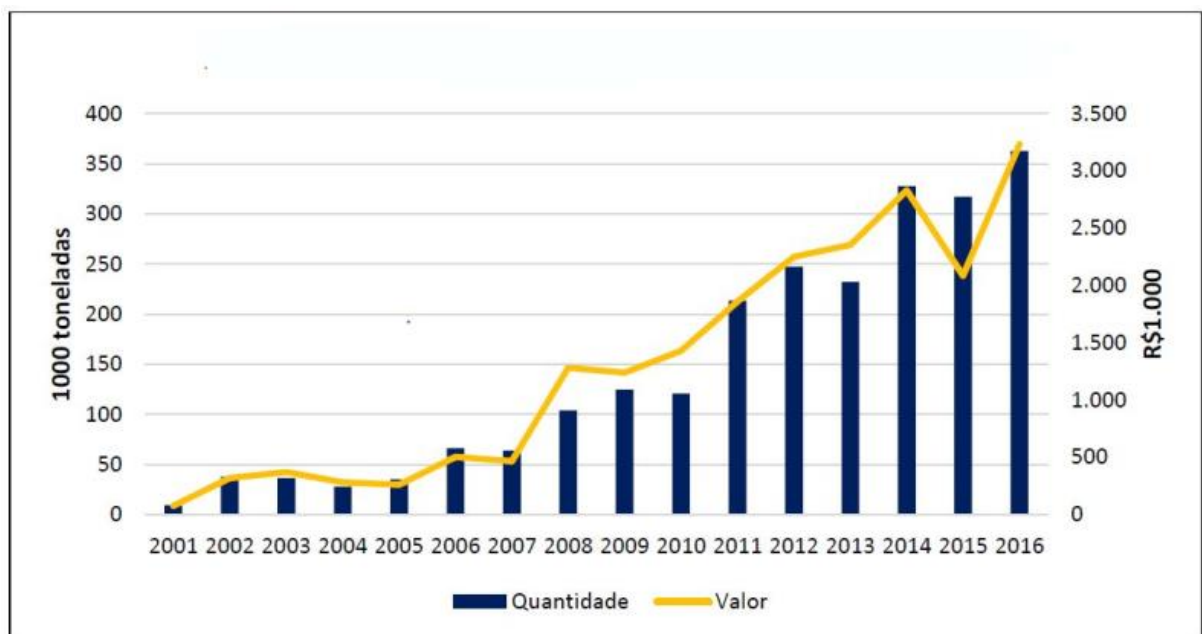
2.2 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DOS VARVITOS

Eu juntaria os itens 4.2 e 4.3...reduziria parte do texto, principalmente os detalhes dos produtos....preços.....seu enfoque não é isso e sim o pó de rocha....

Em Santa Catarina as reservas de “varvito” são de aproximadamente 214.298.574 toneladas (DNPM, 2016), onde a maioria dessa reserva está localizada na região de Trombudo Central. A extração de varvito nesta região é realizada a céu aberto, através do método de extração e corte semi-mecanizado sobre bancadas baixas em encosta

A produção bruta no município de Trombudo Central atingiu mais de 350 mil toneladas no ano de 2016 (Figura 3), segundo dados dos Relatórios Anuais de Lavra (RALs), que mostra uma curva de produção crescente desde 2005 (AMB–ANM, 2017). Os valores obtidos são relativos a produção bruta e, possivelmente estão inflados decorrente dos rejeitos provenientes de quebras, que são encaminhados para reciclagem nas usinas de britagem. A receita gerada com atividade extrativa mineral e comercialização de produtos à base do varvito atingiu a cifra de R\$ 3.234.287,00 no ano de 2016 (AMB – ANM, 2017), considerada ainda pouco significativa na participação do PIB do município, calculado em R\$ 291.043.000,00 (IBGE, 2014). O principal mercado das peças de varvito concentra-se no ramo da construção civil e o destino das vendas está praticamente todo no Sul do Brasil (AMB - ANM).

Figura 3: Dados anuais da produção e venda do varvito no município de Trombudo Central, Santa Catarina.

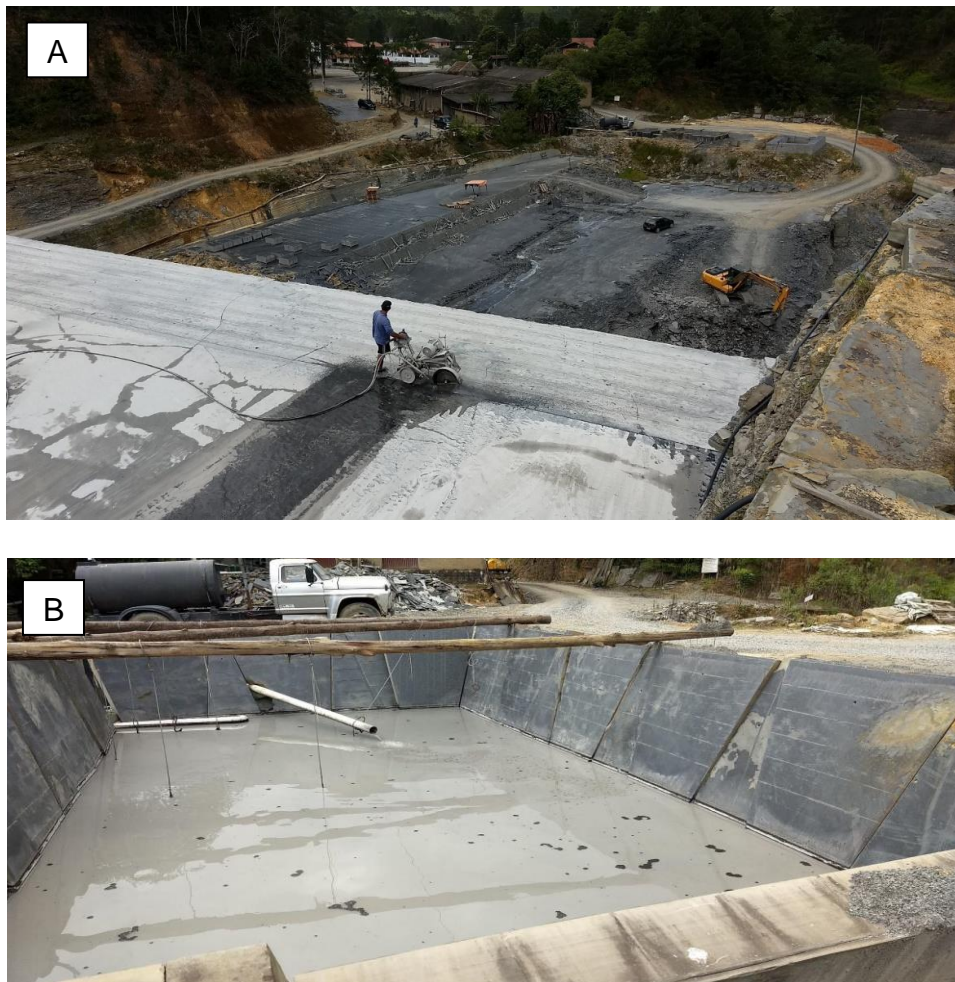


Fonte: DNPM, 2018.

Os produtos beneficiados nas usinas são, na sua maioria, destinados ao mercado externo e comercializados na forma de chapas recortadas, aparadas, lixadas e por vezes polidas, para uso principalmente como tampo de mesa sinuca ou bilhar.

O principal equipamento utilizado para a retirada da rocha é a cortadora de disco diamantado (Figura 4A), que permite a obtenção de blocos de rochas em tamanhos variados, sendo necessário, na maioria das vezes, subdividi-los em placas. É uma tecnologia de grande limitação, atingindo uma profundidade de corte de no máximo 20 a 60 cm (VIDAL et al., 2014).

Figura 4: (A) imagem da Mina Castelinho mostrando a realização do Método de lavra em tiras, realizado por meio de disco diamantado, gerando resíduos finos; e (B) tanque de decantação onde são colocados os rejeitos finos misturados com água, afim de separar as partículas finas da água



Fonte: Do Autor, 2019

A frente de lavra geralmente possui piso plano, no qual são realizadas marcações para posterior corte. Após o corte, os blocos são deslocados manualmente com o auxílio de cunhas e marretas e carregados nos caminhões com o uso de empilhadeiras. Posteriormente, os artefatos são enviados ao local de beneficiamento ou para os pontos de venda. Contudo, durante a extração do minério, parte da rocha não é aproveitada devido as quebras, sendo disposta de forma desordenada no entorno da área de

mineração, da mesma forma que o estéril argiloso, causando grande impacto visual, além de prejudicar o avanço da lavra (LARROYD *et al.*, 2018).

Para o corte das rochas é utilizado uma grande quantidade de água, e a mesma acaba misturando-se com a fração muito fina resultante do corte e do polimento, e acaba formando uma grande quantidade de lama, essa sendo então colocada em tanques de decantação (Figura 12B) para evitar o contato com rios próximos à mineração, nos tanques as partículas mais finas depositam-se ao fundo, gerando a separação das fases líquido/sólido (CUNHA, 2007).

Larroyd *et al.*, (2018) citam que apesar de serem constituídos por material inerte, todos os resíduos gerados na extração e beneficiamento do varvito, na medida em que não são aproveitados/reciclados, podem trazer riscos ambientais, particularmente, a saturação das bacias de decantação por material fino e o espalhamento de entulho graúdo na praça de lavra. Isso pode levar ao aumento da turbidez dos rios por carreamento de particulados finos pelas águas da chuva, ou geração de impactos visuais nas frentes de lavra devido entulhos mal acondicionados.

Parte desse rejeito possui um destino, sendo utilizado principalmente na construção civil, como a fabricação de peças de cerâmicas, pavimentação, agregados na fabricação de cimentos, blocos, chapas, bloquetes, paralelepípedos, pisos, lajotas, moirões, alicerces, vigas, meio-fio, divisórias, palanques, etc. Os produtos são comercializados nos diversos pontos de venda situados nas margens da rodovia BR 470, onde o tráfego intenso de caminhões para diversas regiões do estado de SC, RS e PR facilitam o escoamento, já os rejeitos maiores não aproveitados são utilizados para britagem, que é uma das principais operações para a produção dos minerais utilizados na construção civil, caracterizada como um processo primário de cominuição e consiste na quebra da rocha, principalmente, pela ação de esforços compressivos ou de impacto.

Os principais equipamentos utilizados na britagem em pedreiras são os britadores de mandíbulas e os giratórios (Figura 5). Nos britadores de mandíbulas os blocos de rocha, extraídos na lavra, são introduzidos no espaço entre as duas mandíbulas e, durante o movimento de aproximação são esmagados. Os fragmentos resultantes escoam para baixo, durante o movimento de afastamento das mandíbulas e são novamente esmagados quando a mandíbula móvel se aproxima. No momento em que as partículas de rocha atingem o tamanho desejado, elas escoam pela parte inferior do britador. (CHAVES & PERES, 2003).

Figura 5: Planta de beneficiamento automatizada utilizada pela Mineração Castelinho, na cidade de Trombudo Central/SC para a geração de variadas frações do varvito.



Fonte: Do Autor, 2019.

Além da utilização na construção civil, por apresentar os elementos Mg, K, Na e Ca como constituintes da rocha, alguns institutos de pesquisa iniciaram estudos sobre a utilização deste material como um remineralizador natural de solos, por meio da técnica da rochagem. Tais estudos ainda não possuem resultados conclusivos, porém, na região de Trombudo Central, alguns agricultores já aplicam o pó de rocha em plantações de hortaliças, fumo, pêsego, milho e até de plantas ornamentais, com relatos de aumento de produtividade (RODRIGUES, 2016).

2.3 A ROCHAGEM

Rochagem é uma técnica baseada na utilização de pó de determinados tipos de rocha ou minerais, como um processo alternativo ou complementar de fertilização. Esta técnica vem sendo amplamente aplicada e tem sido indicada, principalmente, para as pequenas propriedades, agricultura familiar e, até mesmo, para agricultura orgânica. A técnica é um modo de fertilização natural com a capacidade de melhoramento da fertilidade dos solos sem alterar o equilíbrio ambiental, o seu grau de eficiência varia, visto que o mesmo depende da forma de execução, de preparo e das matérias primas utilizadas, podendo ocorrer elevadas variações de qualidade (LAPIDO-LOUREIRO & NASCIMENTO, 2009; SHALLENBERGER *et al.*, 2016).

O “pó-de-rocha” é classificado como um remineralizador e, segundo a Lei nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013, os remineralizadores, são materiais de origem mineral que tenham sofrido apenas

redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo.

A utilização do agromineral constitui-se também numa alternativa viável em termos econômicos e ecológicos, devido ao baixo custo do processo de beneficiamento, que envolve apenas moagem das rochas usadas na composição do produto, e devido à liberação gradual de nutrientes, que diminui as perdas por lixiviação e favorece uma ação de longo prazo do insumo aplicado.

Além disso, a elevada demanda da agricultura brasileira por fertilizantes, a qual não consegue ser atendida pela indústria nacional, poderia ser adicionalmente suprida pela utilização de pó-de-rocha, que é um produto obtido a partir do beneficiamento simples de matérias-primas de ampla distribuição geográfica, diminuindo-se os gastos com importação e ampliando-se as alternativas para o mercado consumidor (MELAMED *et al.*, 2009).

O melhor método de aproveitamento desses resíduos seria com vários pontos de produção espalhados pelo país, para viabilizar a utilização do pó-de-rocha. Jazidas de médio e pequeno porte, espalhadas nas principais áreas em que se desenvolvem atividades agropecuárias, podem permitir a redução dos custos de mineração, transporte e distribuição, os preços se tornariam acessíveis e, dessa forma, essas rochas seriam competitivas em relação ao KCl (RESENDE *et al.*, 2005), uma vez que toda as operações de mineração, processamento das rochas e de logística até as fazendas estariam restritas a um raio máximo de abrangência territorial, condicionado pela viabilidade econômica.

Além da questão econômica destaca-se os benefícios da utilização do pó-de-rocha como fertilizante, tais benefícios seriam: o fornecimento lento de vários nutrientes (macro e micronutrientes) importantes para a nutrição mineral de plantas cultivadas; aumento da disponibilidade desses nutrientes nos solos cultivados; aumento de produção; reequilíbrio do pH do solo; aumento da atividade de microrganismos e de minhocas; aumento da quantidade e da qualidade do húmus; controle da erosão do solo devido ao melhor desenvolvimento das plantas cultivadas e ao aumento da matéria orgânica do solo; aumento da reserva nutricional do solo; aumento da resistência das plantas à ação de pragas, doenças, secas e geadas, devido à melhoria de seu estado nutricional; diminuição da dependência de fertilizantes, pesticidas e herbicidas, cuja produção exige um elevado consumo de energia (MARTINS *et al.*, 2008).

Por ter uma solubilidade mais lenta que a dos fertilizantes comerciais, o pó-de-rocha se constitui em fonte de nutrientes para as plantas cultivadas durante longos períodos, promovendo o aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) dos solos, devido à formação de novos minerais de argila durante o processo de alteração da rocha (MELAMED *et al.*, 2009).

Por meio de análises de fertilidade e de química total Theodoro & Leonardos (2011) obtiveram dados referentes a utilização do pó-de-rocha e avaliaram que além de produtividades compatíveis, os experimentos com a tecnologia da rochagem sustentam que: as culturas de ciclo longo apresentam melhor desempenho do que aqueles obtidos com a adubação convencional; o teor de umidade é maior

em solos onde se adiciona pó de rochas, devido a retenção de água pelas argilas; as plantas mostram maior quantidade de massa seca e melhor perfilhamento; as raízes apresentam-se em maior quantidade e mais desenvolvidas do que as plantas que recebem a adubação convencional. E, mais importante, os custos de aplicação do pó de rocha são menores em cerca de 70 % quando se compara com a adubação química e seu efeito pode se estender por até quatro ou cinco anos seguidos, devido ao efeito da liberação lenta dos nutrientes.

2.4 INTEMPERISMO QUÍMICO EM AMBIENTES GLACIAIS

Na superfície da Terra, as rochas são transformadas em solos, decorrente da atuação de fatores bioclimáticos (Theodoro, 2000). O Intemperismo é o processo pela qual as rochas são desarranjadas na superfície da Terra, o intemperismo produz todas as argilas, todos os solos e as substâncias dissolvidas e carregadas pelos rios para os oceanos, tal processo ocorre de duas maneiras, sendo o intemperismo químico e físico (GROTZINGER, 2013).

O intemperismo químico ocorre de maneira mais intensa na zona de interação entre o ar, a água, a vida (vegetal, animal, fungos, bactérias e algas) e as rochas, ou seja, na camada onde ocorre a formação do solo. Nas regiões de clima temperado úmido, esse processo aparece preferencialmente na zona superior do pacote formado pelo solo. Já em regiões tropicais com substrato rochoso muito antigo, onde ocorre uma alternância de estações secas (evaporação intensa) e úmidas (forte lixiviação), o intemperismo origina espessas camadas de plintita (Resende *et al.*, 1995).

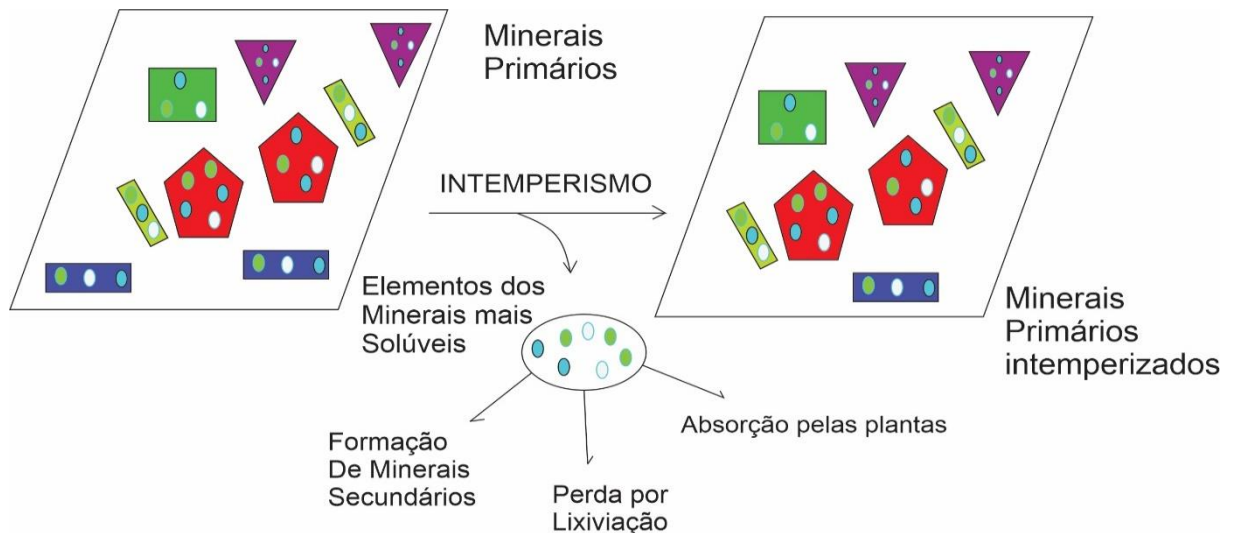
Existe uma sequência nas reações químicas provocadas pelo intemperismo, onde os elementos sódio, cálcio e magnésio decrescem mais rapidamente do que o potássio e a sílica, seguidos pelo alumínio e ferro. Dessa maneira, rochas ricas em minerais ferro-magnesianos e cálcicos, como os basaltos, são mais facilmente intemperizadas que granitos. Nesse processo de intemperismo, a água carrega várias substâncias que reagem com os minerais das rochas como oxigênio livre, dióxido de carbono, ácidos orgânicos e ácidos nitrogenados (KRAUSKOPF, 1967).

Segundo Barshad (1969), a diminuição do tamanho das partículas é a principal mudança que ocorre nos minerais primários durante o desenvolvimento de solos, causada inicialmente, por reações físicas, que inclui expansão e contração térmica, resfriamento e aquecimento, que provocam a absorção de água nas fraturas ou nos defeitos dos minerais. Posteriormente, a diminuição é causada pelas reações químicas, produzindo minerais secundários, como por exemplo argilominerais.

Ainda, segundo Barshad (1969) nessa fase, ocorre rompimento e mudança da estrutura cristalina dos minerais primários, que são herdados do material originário e se mantém praticamente inalterado como por exemplo, quartzo, feldspatos, plagioclásios, micas, piroxênios, anfíbolos, olivinas, entre outros. A maioria das rochas sedimentares clásticas é intensamente alterada pelo intemperismo, e, por isso, tendem a ser empobrecidas em nutrientes de plantas (Ca, Mg e K). Porém, em rochas formadas

em ambiente glacial, o intemperismo químico não é intenso decorrente das baixas temperaturas, onde os minerais primários podem ser preservados mantendo os elementos de interesse para as plantas (Figura 6). Desta forma, existe grande potencial de enriquecimento de solos a partir dos varvitos visto que possuem em sua composição minerais primários como: ortoclásio e microclínio, minerais que possuem em sua composição diversos macronutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas.

Figura 6: Representação da liberação dos elementos dos minerais decorrente do intemperismo das rochas.



Fonte: Modificado de Azevedo, 2014.

2.5 DISSOLUÇÃO DO REMINERALIZADOR

A absorção de nutrientes pelas plantas ocorre exclusivamente na forma solúvel (Marschner, 1995), cuja característica mais importante da fonte de nutriente é sua solubilidade, além da velocidade e da taxa com que um material se dissolve.

Leonardos et al., (2000), apontam que a baixa solubilidade da maior parte dos minerais constituintes é o fator mais criticado do uso de rochas silicáticas como fonte de nutrientes. Porém, estes autores salientam que isto pode ser uma vantagem em relação aos fertilizantes químicos que em sua maioria são solúveis nos ambientes tropicais, uma vez que interação de fatores do solo (baixa capacidade de troca de cátions) e do clima (alta pluviosidade) tornam os nutrientes provenientes desses materiais mais propensos à lixiviação.

Dessa maneira, entender e medir a solubilidade dos materiais é fundamental para poder avaliá-los como fonte de nutriente para as plantas. Para a avaliação da solubilidade existem tabelas onde é possível identificar a solubilidade dos minerais determinadas em condições de laboratório. Porém os valores de solubilidade variam em função das condições da solução. E cada sistema solo possui condições diferentes (Azevedo, 2014).

Martins et al. (2008) acrescentam que além de proporcionar efeitos residuais em cultivos sucessivos, os pós de rochas também podem promover a elevação da CTC, resultante da formação de minerais secundários, reduzindo, assim, as perdas por lixiviação.

Um dos principais elementos para o desenvolvimento das plantas é o potássio e o Brasil possui baixa produção, sendo dependente da importação deste produto, decorrente dessa situação inúmeras instituições vêm desenvolvendo pesquisas relacionadas a liberação do potássio das rochas.

Segundo Martin & Sparks, (1985), praticamente todo K^+ e Mg dos solos está na fase mineral sendo os principais minerais relacionados como fontes de K^+ estrutural em micas e feldspatos, com a seguinte sequência, em ordem crescente de facilidade de liberação de K^+ por ácidos orgânicos: muscovita, microclínio, ortoclásio e biotita.

Em solos, a dissolução mineral é aumentada em função do desequilíbrio entre solução do solo e a superfície do mineral, através da remoção de íons pelos processos de lixiviação e absorção de nutrientes. Processos na rizosfera e a atividade biológica, no entanto, podem aumentar a dissolução do mineral através da liberação de íons H^+ e de compostos orgânicos complexantes, que contribuem para acelerar as reações nas superfícies dos minerais (RIBEIRO, 2018).

Simard *et al.* (1992) citam que os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como oxálico, cítrico, láctico, anidrido succínico, dentre outros, estão envolvidos nos processos de intemperismo dos minerais por meio da formação de complexos ácidos orgânicos-metal, trocas de ligantes e reações de protonação.

Dessa maneira tais ácidos orgânicos são comumente utilizados como solventes para análises de dissolução de minerais silicatados e rochas em condições laboratoriais (AZEVEDO, 2014; ERNANI, 2016; HUANG, 1972; GILKES; PRIYONO, 2008; RIBEIRO, 2018).

Para estudos referentes a cinética de liberação de reserva de K^+ , Mg^{++} e outros elementos químicos, estão sendo utilizadas soluções diluídas de ácidos orgânicos, normalmente em tempos crescentes de equilíbrio com a amostra (Song & Huang, 1988).

Visto que ácidos orgânicos simples, assim como ácidos com ação complexante, como cítrico e oxálico, são comuns nas camadas superficiais dos solos, resultantes da decomposição do material orgânico, sintetizados pelos microrganismos e excretados pelas raízes (SILVEIRA & FREITAS, 2007; Song e Huang, 1988), pressupõe-se que a solubilidade dos minerais em contato com ácidos orgânicos fracos possa ser uma alternativa de simulação mais realística do potencial de liberação de nutrientes pelos minerais contidos em pós de rocha.

Ribeiro, (2018) utilizando água deionizada, ácido cítrico e ácido acético como extratores, para diferentes tipos de rocha, olivina melilitito; sienito; fonolito; basalto Britaplan; basalto Castelar e granito obteve resultados interessantes com a utilização do ácido cítrico. Visto que utilizando tal ácido junto ao pó de olivina melilitito houve a liberação de cerca 50.000 mg kg^{-1} de cálcio durante 8 horas de agitação. Já para o potássio a rocha com melhor resultado foi o fonolito que apresentou liberação de cerca de 8.000 mg kg^{-1} .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

O levantamento bibliográfico foi realizado durante todo o trabalho, e consistiu na consulta de artigos científicos, dissertações e teses, proporcionando referencial teórico acerca do tema abordado no trabalho, sobretudo a respeito: da geologia da Bacia do Paraná, dos fundamentos da análise petrográfica, da análise de solubilidade e geoquímica e da técnica da rochagem como um remineralizador natural do solo.

3.2 COLETA DE DADOS DE CAMPO

A primeira etapa de campo foi realizada em novembro de 2018 para reconhecimento dos aspectos geológicos das frentes de lavra (Figura 7), com vistas ao estudo pretendido: descrição de fácies sedimentares com base nas estruturas, granulometria e mineralogia, elaboração de seção colunar composta (escala 1:100) e coleta de amostras dos litotipos para análise petrográfica.

As litofácies foram codificadas de acordo com a nomenclatura de Miall (1996), onde a primeira letra maiúscula indica a granulometria predominante (*e.g.* S= *sand*), enquanto a segunda letra minúscula representa a estrutura ou textura (*e.g.* m=*maciça*).

A seção colunar foi levantada para representar a sucessão vertical dos estratos, que integra dados sedimentológicos e estratigráficos. A seção colunar foi levantada utilizando trena e posteriormente vetorizada no *software Corel Draw X9*.

Figura 7: Vista da parte superior do afloramento em estudo



Fonte: o autor, 2019.

3.3 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a realização das análises foram coletadas tanto amostras de rocha presentes no afloramento como o pó de rocha já comercializado pela Mineração Castelinho. As amostras de varvitos foram coletadas e armazenadas em sacos plásticos e identificadas para análises mineralógicas e química, já a amostra do pó de rocha foi ensacada e identificada para a realização da análise de extração.

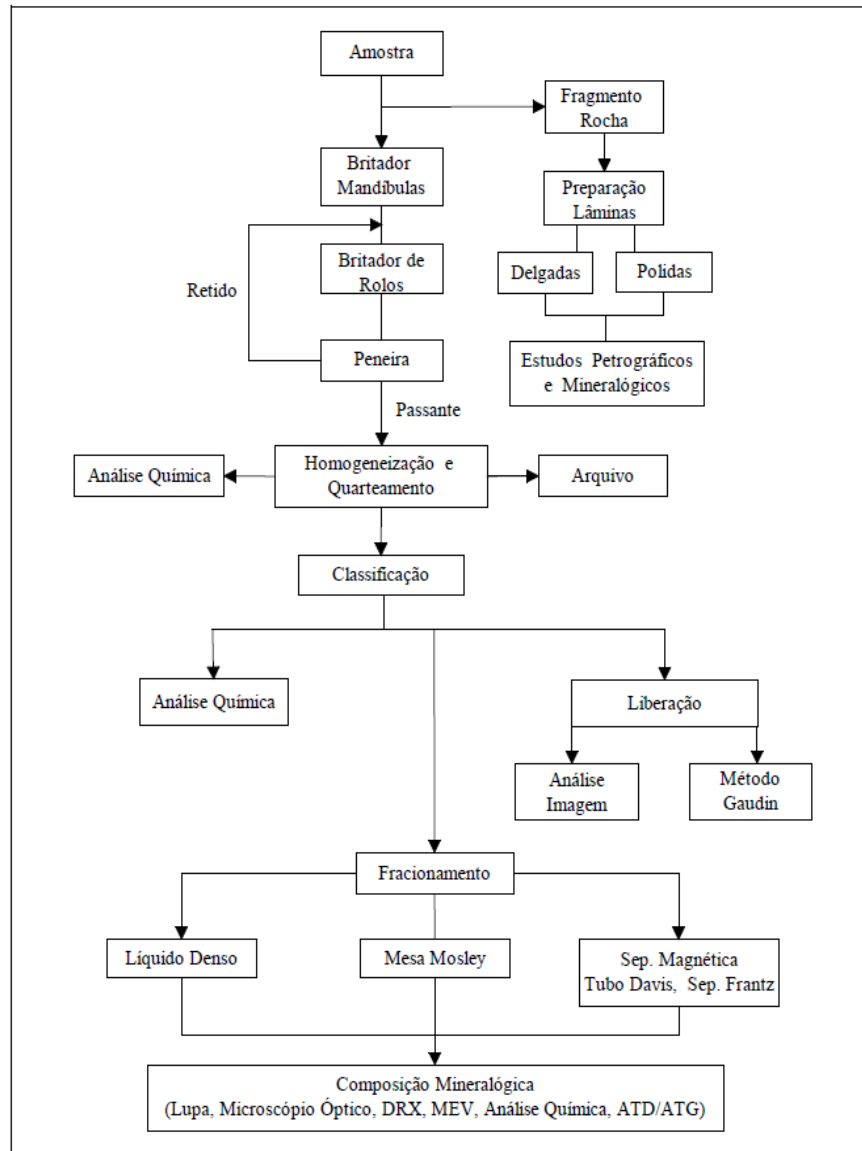
Uma parte das amostras foi destinada ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) para a confecção de 11 lâminas delgadas com espessura de 30 μ m. A laminação foi realizada no laboratório de minerais e rochas da UFPR (LAMIR), utilizando máquinas de corte de desbastes, rebaixamento e serra de precisão da marca Struers, modelos Discoplan TS, Labpol 35 e Secoton 50, respectivamente.

Para a análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), primeiramente foi retirado um pequeno pedaço com cerca de 1 cm de cada amostra, buscando sempre pedaços que apresentavam a estrutura plano-paralela da amostra. Os fragmentos de rocha foram colados com fita de carbono dupla face em stubs, os quais foram metalizados com ouro. Após serem metalizadas, as amostras foram submetidas à análise no MEV, modelo JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope, com objetivo de identificar os minerais constituintes da amostra, além de feições texturais e diagenéticas.

Para a análise de Fluorescência de Raios-X e de Difração de Raios-X, as amostras foram pulverizadas em graal e pistilo de porcelana no Laboratório de Sedimentologia da UFSC (LABSED), com o material já pulverizado foi retirado cerca de 60 gramas e, esses foram divididos por igual, ensacados e identificados, destinados ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), seguindo o fluxograma da Figura 8.

Para a análise de extração, foi utilizado o pó de rocha na fração filler, o mesmo foi quarteado e pesado, sendo as amostras separadas com cerca de 40 g cada para avaliação do potencial de extração do pó de rocha.

Figura 8: Fluxograma dos procedimentos utilizados pelo CETEM para preparação e análise de amostras.



Fonte: CETEM, 2010

3.4 PETROGRAFIA

A análise petrográfica de 11 lâminas delgadas foi realizada em microscópio óptico com luz transmitida modelo Motic BA310 POL equipado com sistema de captura de imagem, do Laboratório de Análise de Bacias Sedimentares e Reservatórios (LABAC) da UFSC.

Para complementar a identificação dos minerais constituintes, foi realizado em um MEV modelo JEOL JSM-6390LV (Figura 9) do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) Imagens de elétrons secundários (*secondary electrons; SE*), que permitiu analisar a forma dos minerais com diâmetros inferiores a 10 μm (por exemplo, os argilominerais). Os elétrons e ondas eletromagnéticas, geradas pela interação entre o feixe incidente e a superfície da amostra, compõem a imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Figura 9: Microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6390LV do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME).



Fonte: LCME,2019.

O MEV permite obter a composição química semi-quantitativa de grãos por Espectrometria de Energia Dispersiva de raios X (EDS), para identificar espécimes minerais. O método se baseia na diferente resposta que cada elemento químico possui, quando submetido à emissão de feixe de elétrons. Este feixe de elétrons arranca os elétrons das camadas superiores e menos energéticas dos átomos, sendo que elétrons mais energéticos migram para estes espaços desocupados. Esta migração gera energia excedente que é emitida na forma de fótons na faixa dos raios X. Cada elemento químico emite raios X com diferentes comprimentos de onda, possibilitando assim a identificação (GESICKI, 2007).

3.5 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise mineralógica por Difração de Raios-X foi realizada no Centro de tecnologia Mineral (CETEM), em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, com as seguintes condições de operação: radiação Co K α , $\lambda = 0.179021$ nm, gerador operado a 40 kV e 40 mA; velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de 4 a $80^\circ 2\theta$, com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF-04 (ICDD, 2019) em software Bruker-AXS Diffrac.Eva 5.0.

Raios-X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda que se estendem de 10^3 a 10^5 Å, podendo ser polarizados, refletidos e difratados. O feixe difratado sem mudança do comprimento de onda, resultante da dispersão dos raios X pelos elétrons dos átomos do cristal, só é reproduzido se for satisfeita a equação de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Onde λ é o comprimento de onda dos raios atômicos no retículo difratados, d é a distância dos átomos ou da rede de planos cristalino (distância interplanar), n é um número inteiro correspondente à ordem de difração e θ é o ângulo oblíquo ou ângulo de Bragg que é o complemento do ângulo de incidência (i) da óptica geométrica (KLUG & ALEXANDER, 1966; e CULLITY, 1978).

A posição dos picos (ângulo θ , ou distância interplanar após cálculo pela Lei de Bragg) de determinado mineral não deveria mudar, mas na prática pode haver pequenos desvios, principalmente pela variação na sua composição, dessa maneira é possível identificar as diferentes fases cristalinas.

3.6 ANÁLISE GEOQUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A Fluorescência de Raios-X é uma das técnicas analítica mais versáteis, pois permite a análise de amostras sob a forma líquida ou sólida. Tem ampla capacidade de detecção, abrangendo elementos para os quais a espectrografia óptica de emissão se mostra ineficiente, por exemplo: S, Cl, As, Se, Br, I, Ta e Th (NEUMANN *et al.*, 2004).

A análise das amostras por Fluorescência de Raios-X foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Foi usado um espectrômetro modelo AxiosMax (Panalytical) para determinação dos teores dos 10 óxidos (%), cujos resultados foram recalculados e normalizados para 100 %. Para esta análise, as amostras foram preparadas em prensa automática VANEON (molde de 20 mm, P = 20 ton e t = 30 s), utilizando como aglomerante ácido bórico (H_3BO_3) na proporção de 1:0,3 - 1,0 g da amostra seca à $105^\circ C$ por 12 horas e 0,3 g do ácido bórico.

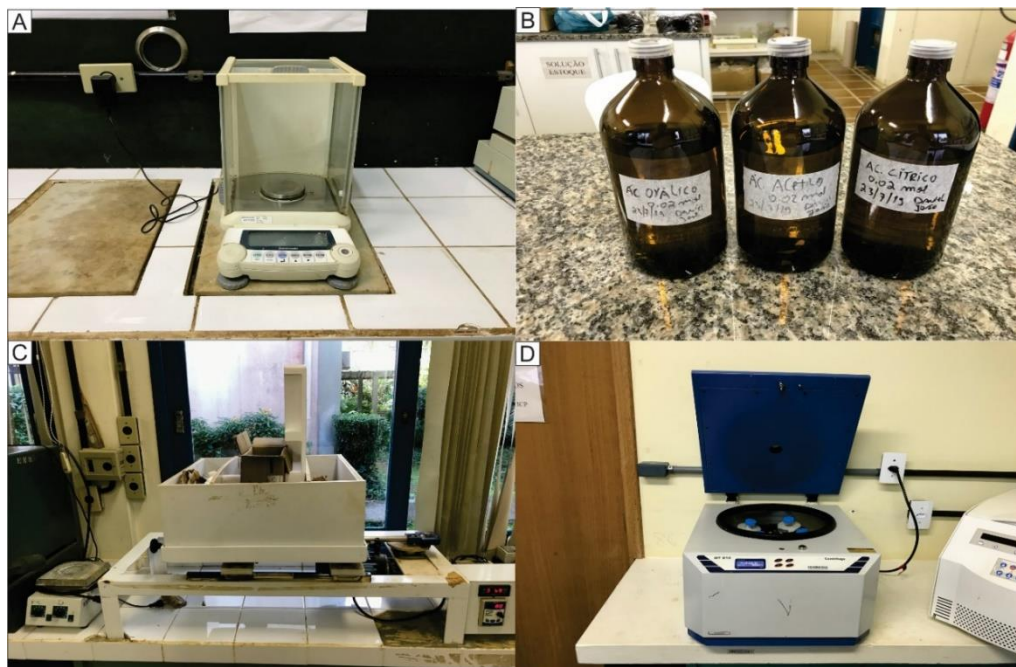
Além das análises realizadas no CETEM, análises realizadas no Laboratório de Análises Mineraias e Rochas (LAMIR) feitas no pó-de-rocha comercializado pela Mineração Castelinho foram disponibilizados para uma comparação entre os resultados obtidos nas 11 litofácies e o pó-de-rocha.

3.7 EXTRATORES DE SOLUBILIDADE

Os extratores envolvem experimentos de solubilização e foram realizados em amostras do pó-de-rocha já comercializado pela mineração Castelinho. Este experimento foi realizado no Laboratório de Solos, Água e Tecidos Vegetais, no Centro de Ciências Agrárias, UFSC.

As amostras apresentam granulometria do tipo filler com $\phi < 0,075$ mm. Na realização dos ensaios, foram usados os extratores água destilada, ácido cítrico (0,02 mol L⁻¹), ácido acético (0,02 mol L⁻¹) e ácido oxálico (0,02 mol L⁻¹), resultando em alíquotas para as análises químicas. Para a extração, foram pesados 0,4 g/amostra de pó-de-rocha, que colocados em tubos *falcon* de plástico (50 mL) ao qual foram adicionados 40 ml, de cada uma das soluções, resultando uma relação massa/volume de 1:100 (ACEMAN, 1989). Os tubos *falcon* foram agitados horizontalmente por períodos pré-estabelecidos de 1,0; 2,0 e 4,0; 8,0; 16 e 32 horas, com 80 oscilações por minuto e temperatura ambiente de 25°C. Após agitação, os tubos foram centrifugados por 30 min a 3000 rpm, para separação das partículas sólidas, os equipamentos utilizados nesta etapa estão ilustrados na Figura 10.

Figura 10: Equipamentos do Laboratório de Solos, Água e Tecidos Vegetais localizado no Centro de Ciências Agrárias (CCA) UFSC. A) balança de precisão utilizada para a pesagem do pó-de-rocha utilizado no experimento de extração; B) ácidos orgânicos utilizados como extratores, sendo eles ácido oxálico, ácido cítrico e ácido acético; C) agitador elétrico utilizado no experimento e D) equipamento utilizado para decantação, separando as partículas sólidas do líquido.



Fonte: o Autor, 2019.

Com as soluções já preparadas foi realizada a quantificação em ICP OES (Figura 11) das alíquotas do sobrenadante sem diluição para identificação dos elementos químicos que compõe a amostra, por meio da técnica de espectrometria.

A espectroscopia de massa determina os elementos químicos que compõem a amostra, nessa técnica as amostras são atomizadas, e os átomos gasosos são convertidos em íons positivos e separados com base em suas razões massa-carga (SKOOG et al., 2002).

Figura 11: Equipamento ICP - OES Optima Série 8x00, do Laboratório de Solos, Água e Tecidos Vegetais localizado no Centro de Ciências Agrárias (CCA) UFSC, utilizado para análises de espectrometria.

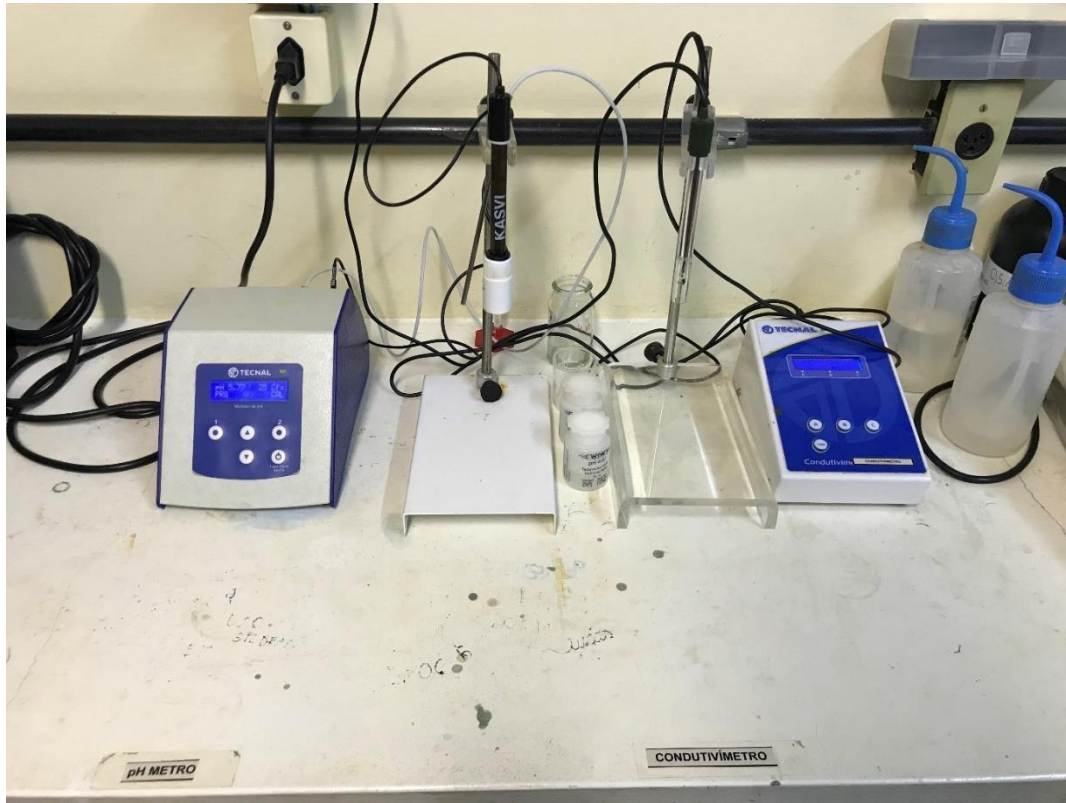


Fonte: Do Autor, 2019.

As vantagens desta técnica são seus baixos limites de detecção e alto grau de seletividade, razoável precisão e exatidão, rápida detecção das razões isotópicas, utilização de pequeno volume de amostra e também, capacidade multi-elementar, podendo determinar aproximadamente 90% dos elementos com limites de detecção na faixa de 0,1 a 0,001 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (ppb) em soluções aquosas (VEIGA, 2000).

Além do ensaio e espectrometria, análises de condutividade elétrica e de pH foram realizadas nas amostras, utilizando medidor de pH e condutímetro da marca Tecnal (Figura 12).

Figura 12: Equipamentos de medição de pH e condutivímetro do Laboratório de Solos, Água e Tecidos Vegetais localizado no Centro de Ciências Agrárias (CCA) UFSC.



Fonte: Do Autor, 2019.

4 CONTEXTO GEOLÓGICO

4.1 BACIA DO PARANÁ

A Bacia do Paraná é uma região sedimentar que inclui porções territoriais do Brasil meridional, Paraguai oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai, totalizando uma área que se aproxima dos 1,5 milhão de quilômetros quadrados (MILANI *et al.*, 2007; Figura 13). No Brasil, a Bacia do Paraná compreende os estados do Sul (Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul), e partes de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás e Minas Gerais.

Segundo Zalán *et al.* (1990), a origem da Bacia do Paraná está relacionada ao resfriamento litosférico a partir de uma região anormalmente aquecida durante o Ciclo Brasileiro, embora estes autores não descartassem a possibilidade de um episódio de estiramento crustal que causou subsidência inicial e formação de uma sinéclise.

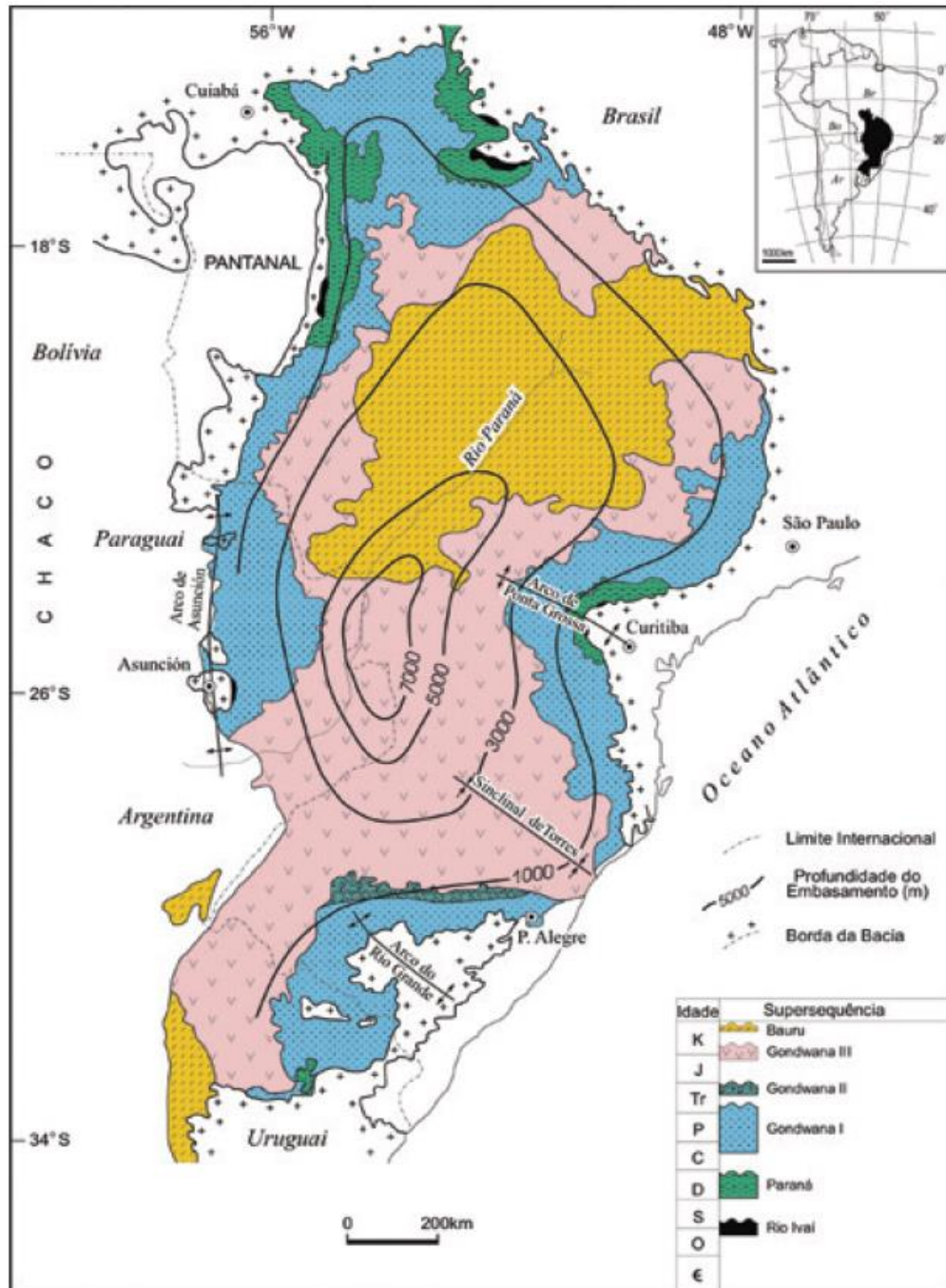
Segundo Milani *et al.* (2007), a Bacia do Paraná tem uma forma alongada com eixo principal N-S, e seu contorno atual apresenta limites geográficos de natureza erosiva associados aos eventos tectônicos que atuaram na Plataforma Sul-Americana, especialmente, durante o Meso-Cenozoico, relacionados à abertura do Oceano Atlântico Sul.

De acordo com Milani (2007), o registro estratigráfico da Bacia do Paraná indica que a deposição sedimentar esteve relacionada ao oceano Panthalassa por um considerável período de tempo, que a tornava uma bacia de interior. As unidades estratigráficas incluem rochas sedimentares e vulcânicas que compõem uma sucessão de estratos com mais de 6.000 m, em seu depocentro, que coincide com a calha principal do Rio Paraná (PEREIRA *et al*, 2012).

A Bacia do Paraná possui seis Supersequências: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru (Milani *et al.*, 1998). As condições deposicionais destas Supersequências mudaram drasticamente, envolvendo regimes glaciais com sedimentação marinha, como o Grupo Itararé, à regimes de clima árido com sedimentação continental formando extensos campos de dunas (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

A Supersequência Gondwana I é composta pelo Grupo Itararé que inclui a Formação Taciba, Campo Mourão e Lagoa Azul. Os “varvitos” estudados neste trabalho são rochas relacionadas ao topo da Formação Taciba.

Figura 13: Mapa das Superseqüências da Bacia do Paraná com o contorno estrutural do embasamento cristalino.



Fonte: Milani, 2004.

4.2 FORMAÇÃO TACIBA

A Formação Taciba é a principal unidade litoestratigráfica que compõe o Grupo Itararé, que compreende sucessões sedimentares caracterizadas por rochas flúvio-deltaicas de ambiente glacial e peri-glacial, acumuladas entre o Carbonífero Superior e o Permiano Médio (BORTOLUZZI *et al.* 1987; Figura 14).

Figura 14: Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná com destaque para o Grupo Itararé, Formação Taciba, foco do presente trabalho.



Fonte: Modificada de Milani (2007).

O Membro Rio do Sul (FRANÇA & POTTER, 1988) definido por Schneider *et al.* (1974) como Formação Rio do Sul, é caracterizado pela presença de pacotes de folhelhos e argilitos cinza escuro, localmente com aspecto várvido, denominados de Folhelhos Lontras em Santa Catarina e de Folhelhos Guaraúna no Paraná. A parte superior da formação constitui-se de argilitos, folhelhos várvidos, ritmitos, arenitos finos e diamictitos.

As rochas sedimentares pertencentes ao Membro Rio do Sul em Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul representam depósitos essencialmente marinhos. Os folhelhos da parte basal caracterizam depósitos não influenciados por ondas, correntes ou marés.

As estruturas presentes nas rochas são: laminação plano-paralela, rítmica e estrutura *cone-in-cone* que ocorrem nos sedimentos argilosos. Marcas de base, acamamento gradacional, laminação convoluta, plano-paralela e cruzada, marcas ondulares e estruturas de escorregamento são comuns nas camadas síltico-arenosas. Os intervalos arenosos apresentam laminação cruzada, estruturas de escorregamento e estratificação irregular. Nos diamictitos ocorrem estratificação irregular, estruturas de convolução e escorregamento. Marcas de onda e laminação *flaser* são abundantes no topo da formação, principalmente na região de Santa Catarina.

A ocorrência de ritmitos, diamictitos e arenitos na parte basal é relativamente pequena em relação à superior, onde são abundantes e consequência da grande quantidade de material carreado para a bacia por meio de geleiras. A instabilidade deste material, acumulado rapidamente nas bordas da bacia,

causou o desencadeamento de escorregamento subaquoso e correntes de turbidez dando origem aos diamictitos, ritmitos e arenitos intercalados nas seções de folhelhos.

A porção superior da Formação Taciba, segundo SCHNEIDER *et al.* (1974), em Santa Catarina, apresenta características de deposição em águas rasas sob influência de marés. A presença de seixos caídos, segundo os autores, caracteriza a influência de geleiras durante a deposição dos sedimentos.

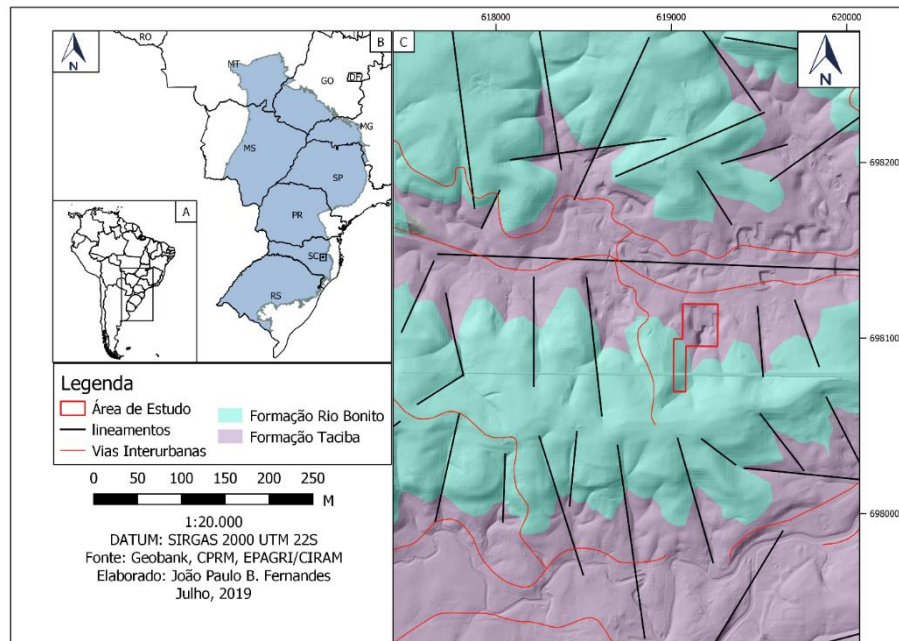
Krebs e Menezes Filho (1984), classificam a rocha aflorante como sendo ritmitos constituídos por intercalações sazonais de camadas finas, leitos e lâminas de siltito cinza claro, por vezes arenosos na base, em direção ao topo o siltito transiciona para argilito cinza-escuro a preto com aspecto maciço, localmente esta ciclicidade sedimentar confere delicada laminação plano-paralela horizontal à rocha, que adquire aspecto várvido.

5 RESULTADOS

5.1 FÁCIES SEDIMENTARES

As rochas estudadas neste trabalho pertencem à Formação Taciba e se encontram expostas em frentes de lavra da Mina Castelinho (Figuras 15 e 16). O afloramento possui 45 m de altura, onde os estratos apresentam baixo grau de intemperismo e compreende uma sucessão de arenitos muito finos e siltitos cinza claro, folhelhos cinza escuro laminados ou maciços, com estruturas sedimentares muito bem preservadas. As estruturas sedimentares principais nos arenitos muito finos incluem laminação plano-paralela, laminação ondulada simétrica, acamamento maciço gradacional (centimétricos), além de intervalos com dobras recumbentes intraestratais.

Figura 15: (A) Mapa político da América do Sul com destaque para o Brasil e Bacia do Paraná. (B) Mapa político do Brasil com destaque para a Bacia do Paraná e para a área de estudo. (C) Mapa geológico simplificado da área de estudo, localizada no município de Trombudo Central, região centro-leste de Santa Catarina (Base de dados GEOBANK/CPRM/EPAGRI-CIRAN).



Fonte: Do Autor, 2019.

De maneira geral, os extratos apresentam diferentes padrões de espessamento ou adelgaçamento vertical, às vezes o padrão é agradacional.

Com base nas características faciológicas e estruturais, a sucessão sedimentar foi dividida em três unidades principais e dentro dessas unidades foram identificadas 11 litofácies, sendo elas classificadas como PTC 1 A até PTC 1 K.

Unidade I: unidade basal da mina, composta pelas litofécies PTC 1 A, PTC 1 B, PTC 1 C e PTC 1 D, apresenta os estratos com menor valor econômico, decorrente da presença de elementos que tiram a qualidade das peças, como dobras, fraturas e seixos pingados, dentro dessa unidade destaca-se a presença do nível carbonático, nível esse que mesmo não sendo interessante para o mercado da construção civil, possui papel fundamental na utilização do varvito como remineralizador natural de solo, pois o mesmo é rico em Ca, elemento importante para a nutrição vegetal.

A fácies PTC 1 A é caracterizada por apresentar camadas de textura areno-siltosa em contato com lâminas pelíticas com estrutura plano-paralela ondulada, entre as camadas tem-se a ocorrência de seixos caídos e intraclastos.

A fácies PTC 1 B apresenta camadas mais espessas, a estrutura dominante é a plano-paralela e assim como a fácies anterior apresenta grande quantidade de clastos caídos e intraclastos entre suas camadas. A fácies PTC 1 C possui textura arenosa, com predomínio de areia fina, com estrutura plano-

paralela ondulada e laminação convoluta em algumas camadas, apresenta também clastos caídos e intraclastos. O maior destaque dessa unidade é a fácies PTC 1 D, essa apresenta uma camada carbonática espessa com cerca de 8 cm, apresenta estrutura maciça e textura siltosa, em comparação com as outras camadas, por não possuir estrutura plano-paralela e apresentar uma resistência a quebra muito maior, tal fácies não possui um interesse econômico para o ramo da construção civil.

Unidade II: O terço médio é composto pelas litofácies PTC 1 E, PTC 1 F, PTC 1 G e PTC 1 H, tais fácies apresentam de maneira geral estrutura plano-paralela, presença de clastos caídos e intraclastos, além dessas estruturas que são comuns na maioria dos estratos é possível também observar dobras isoclinais (Figura 17 E) e estruturas do tipo *climbing ripples*, essas presentes na litofácies PTC 1 H, para a rochagem destaca-se a litofácies PTC 1 G formada por material carbonático rico em Ca, apresentando coloração acinzentada com estrutura maciça e textura siltosa, diferenciando-se das outras camadas do varvito por ser uma camada mais espessa e com maior rigidez.

Unidade III: Unidade que corresponde a porção superior da exposição sedimentar na mina, e é o principal intervalo com valor econômico para a Mineração Castelinho, nesse terço superior é possível observar três intervalos estratigráficos (Figura 16).

A unidade basal desta porção é o intervalo PTC 1 I, esse intervalo estratigráfico apresenta camadas com pouca ocorrência de seixos e grânulos caídos, e apresenta estrutura plano-paralela, tal fácies é a mais utilizada na comercialização do varvito para a construção civil pois apresenta estratos uniformes e não ocorre grande quantidade de elementos que deformariam as peças como o caso dos seixos caídos, ou aspectos estruturais como dobras ou fraturas.

Acima da litofácies II encontra-se o intervalo PTC – 1J, intervalo esse que não apresenta grande extensão vertical, as camadas de siltito são centimétricas com intraclastos, já as lâminas de folhelho são muito finas e apresentam marcas de arrasto.

A porção superior é caracterizada pelo intervalo PTC – 1K, intervalo esse que é a última litofácies presente no afloramento, por estar em maior contato com elementos superficiais, como por exemplo vegetação e atividade pluviométrica, apresenta na sua parte superior rochas em estado de intemperização. Tais rochas possuem coloração amarelada, em alguns estratos é possível mesmo que com dificuldade, observar a presença de clastos caídos, tal litofácies não apresenta valor econômico, sendo considerada uma camada estéril.

Figura 16: Frente de lavra da mina Castelinho com destaque para UNIDADE III, formada pelas litofácies PTC – 1K (A), PTC - 1J (B) e PTC – 1I (C).



Fonte: Do Autor, 2019.

As principais litofácies aqui apresentadas são definidas na Tabela 2 e identificadas pelos seus atributos litológicos, texturais, estruturais e geometria da camada. De maneira geral, as camadas apresentam geometria tabular, são rochas cíclicas de granulometria e laminação muito finas, sendo as principais litologias constituídas de siltitos, arenitos finos e argilitos, com uma grande variedade de estruturas sedimentares.

Para uma melhor visualização do afloramento em estudo e das características texturais e estruturais das litofácies definidas na Tabela 1, foi elaborado uma seção colunar, juntamente com pranchas para ilustrar as estruturas e texturas vistas em campo (Figura 17), as principais estruturas sedimentares são: laminação plano-paralela, *ripples*, laminação ondulada paralela e estruturas de escorregamento na forma de dobras recumbentes e isoclinais intraformacionais.

Tabela 1: Litofácies sedimentares presentes no afloramento da pedreira Castelinho, Trombudo Central/SC.

Litofácies	GRANULOMETRIA E ESTRUTURA	GEOMETRIA	PROCESSO
Fl	Pelito com laminação plano-paralela	Tabular	Deposição por decantação em períodos frios
Sh	Arenito, siltito muito fino laminado	Tabular	Deposição por decantação e intercalação de períodos frios e quentes
Sm	Arenito, siltito muito fino maciço	Tabular	Deposição por decantação em períodos quentes
Sr	Arenito fino com laminação cruzada	tabulares	Deposição por decantação em períodos quentes, com variação da direção de fluxo da água.
Ds	Arenito/siltito muito fino com presença de grânulos e seixos caídos	tabulares	Deposição por decantação em períodos quentes, a partir do degelo de geleiras
Ic	Arenito/siltito muito fino com presença de intraclastos de arenito fino argiloso	tabulares	Deposição por decantação em períodos de aumento da temperatura e aumento de fluxos de baixa intensidade no fundo do corpo d'água.
Cc	Carbonatos maciços	tabulares	Precipitação em períodos mais quentes

Fonte: Do Autor, 2019.

Litofácies pelito laminado (Fl)/ Litofácies arenito laminado (Sh)/ Arenito, siltito muito fino maciço - Arenitos finos, Siltitos e folhelhos intercalados são as fácies mais comuns encontradas no afloramento, os siltitos são em sua maioria centimétricos, com cores mais claras e estão em contato brusco com as lâminas milimétricas de folhelho, esse de cor cinza escuro e aspecto friável.

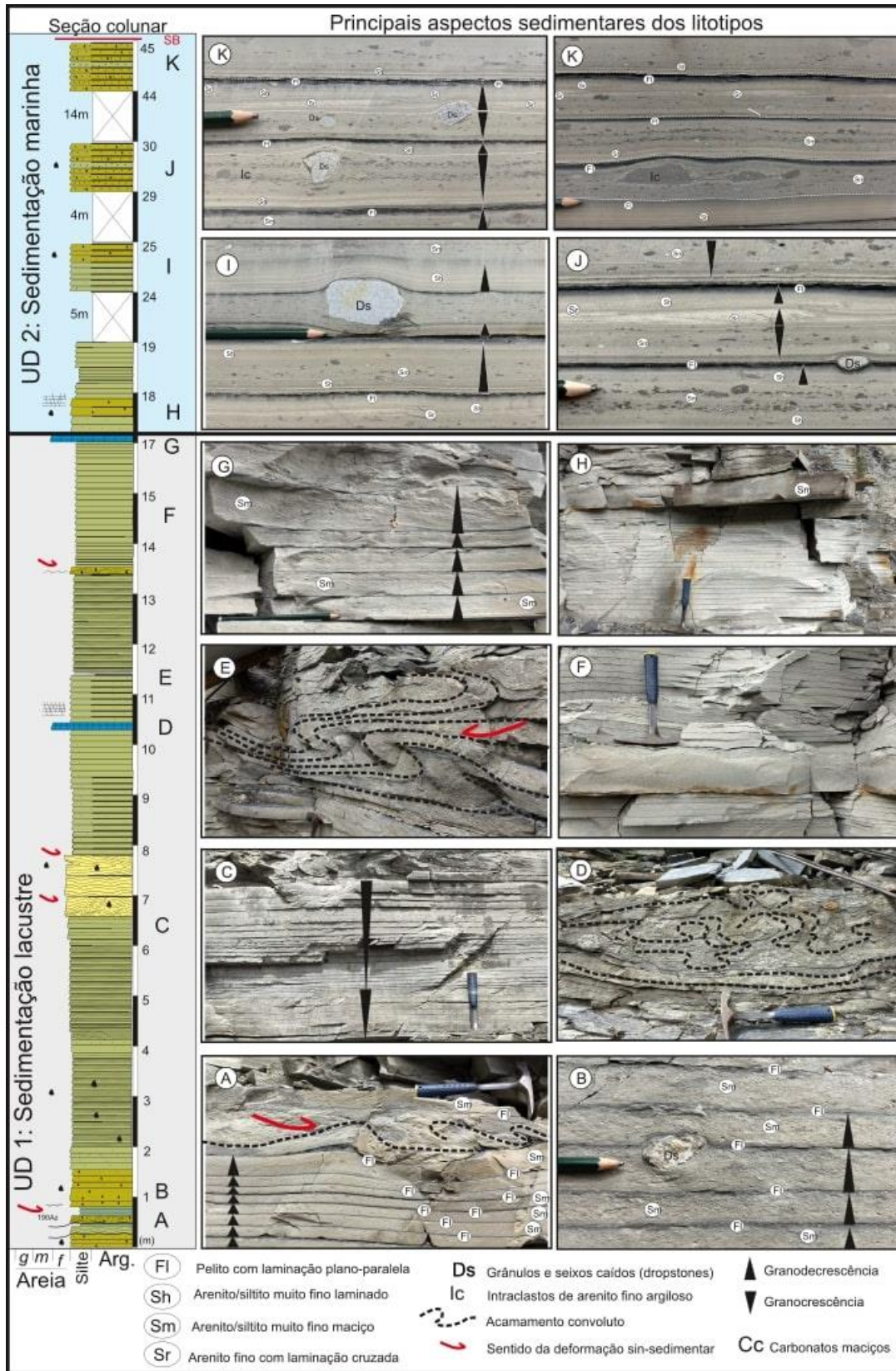
Litofácie Arenito fino com laminação cruzada – Arenitos finos formados pela deposição durante períodos mais quentes, e variação da direção do fluxo de água, as camadas são centimétricas e de cor cinza claro.

Litofácies Arenito/siltito muito fino com presença de grânulos e seixos caídos (Ds)/ Arenito/siltito muito fino com presença de intraclastos de arenito fino argiloso - Seixos e grânulos de intraclastos centimétricos a decimétricos de granitos e quartzitos ocorrem dispersos e indicam sedimentação por *icebergs* durante períodos de degelo, os intraclastos ocorrem principalmente nas camadas de siltito, já os seixos caídos aparecem no contato entre o folhelho e o siltito.

Litofácies carbonato maciço (Cc) - Os níveis carbonáticos são centimétricos, de cor cinza claro, maciços de textura siltosa, que ocorrem em algumas partes do afloramento, podem estar associados a sedimentação em ambientes de frente de geleira, onde a água superficial apresenta temperaturas mínimas menores que 5°C, com pouca sedimentação carbonática e aporte mais significativo de siliciclásticos (James e Lukasik, 2010).

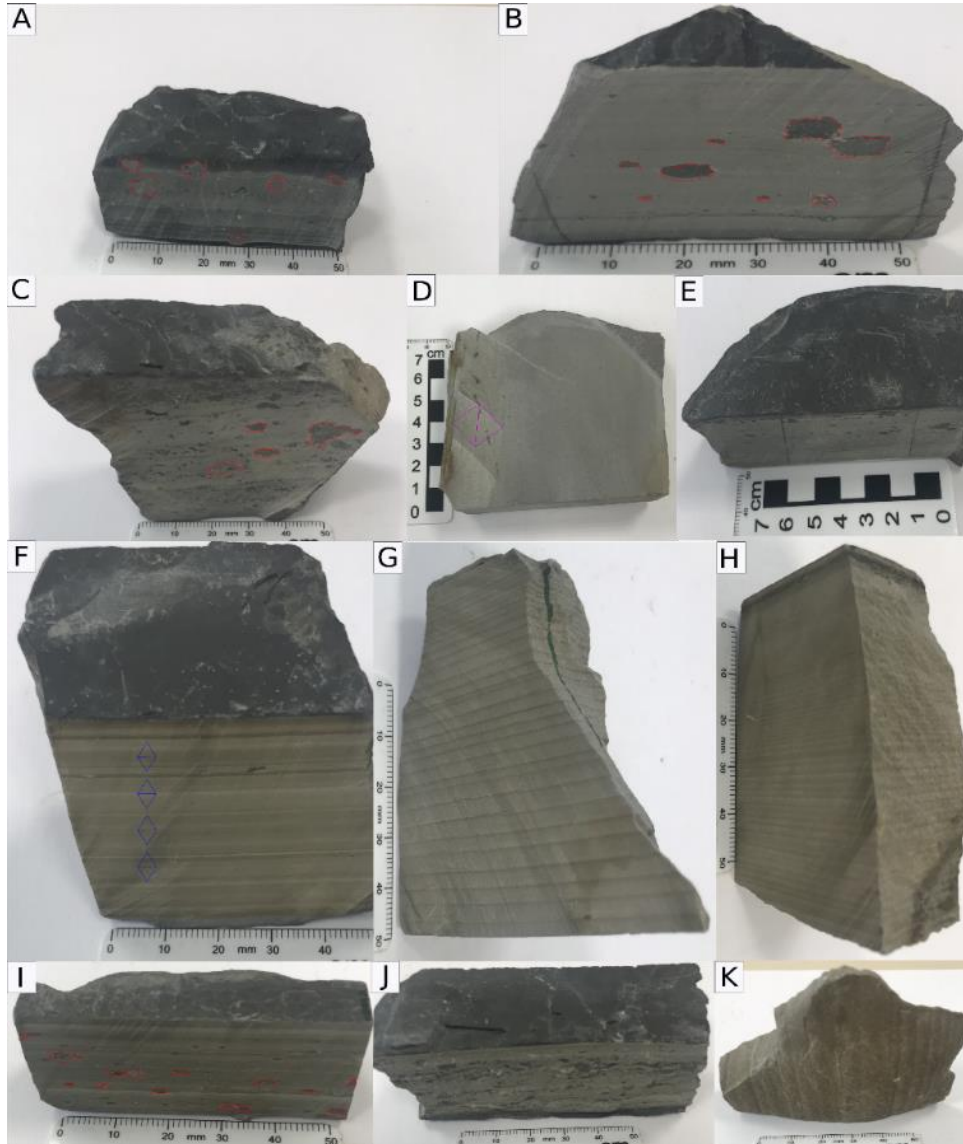
Com a coleta de amostras das 11 litofácies (Figura 18), é possível observar de maneira mais detalhada suas características texturais e estruturais, são amostras de textura predominantemente fina (arenitos ou siltito) a muito finas (argilo-siltosas ou argilitos), com ou sem extraclastos ou intraclastos. A porção dominante da rocha possui textura silte-arenosa, desde grosso até muito fino; argila ocorre em finas lâminas. Em geral, as camadas areno-siltosas apresentam laminação plano-paralela sutil, de espessura centimétrica, menos comumente milimétricas; são microgradadas variando de médio-finos a muito finos, essas representadas pelas lâminas pelíticas, a coloração varia de cinza claro, cinza escuro nas porções areno-siltosas e cinza escuro a preta nas lâminas pelíticas.

Figura 17: Seção colunar composta da frente de lavra da Mina Castelinho com as principais feições sedimentares de exibidas pelos estratos estudados.



Fonte: Do Autor, 2019.

Figura 18: Amostras coletadas na pedreira pertencente a mineração castelinho, Trombudo Central, Santa Catarina, com destaque as feições encontradas: intraclastos (1A, 1B, 1C, 1E, 1I e 1J) e granocrescência e granodecrescência (1D, 1F, 1G, 1H e 1K)



Fonte: Do Autor, 2019.

5.2 COMPOSIÇÃO MINERAL

Nas 11 lâminas analisadas da pedreira de Trombudo Central (Tabela 2), verifica-se amostras pouco porosas, com matriz predominantemente silte-argilosa, constituída em sua maioria de grãos de quartzo e dolomita. Os grãos de quartzo são muito finos, subangulosos e inequigranulares, sendo raros os grãos deste tipo que se sobressaem por maior granulometria, não excedendo 0,05 mm de diâmetro. Já nas amostras com matriz carbonática, os grãos de dolomita são também inequigranulares e muito finos, a diferença entre as duas matrizes é verificada por meio da birrefringência de quarta ordem observada na matriz carbonática.

Tabela 2: Resultados da análise petrográfica dos varvitos da pedreira castelinho, Trombudo Central, Santa Catarina.

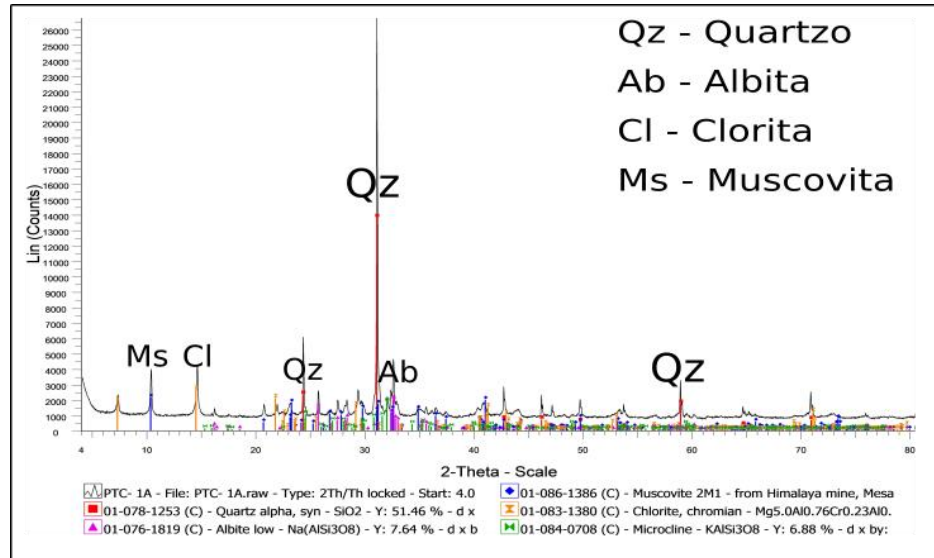
Amostras	Composição mineralógica (%)					Granulometria			Cimento		Contatos Litológicos	Estruturas Sedimentares
	Qz	Fd	Mica	Fr	Op	Ar	Si	Ag	Int	Comp		
PTC-1A	80%	5%	5%	9%	1%	r	a	c	I	Si	Abrupto	Plano-paralela
PTC-1B	85%	5%	6%	4%	1%	e	a	c	I	Si	Abrupto	Plano-paralela
PTC-1C	75%	5%	4%	15%	1%	pc	a	e	p	Si	Abrupto	Plano-paralela
PTC-1D	94%	1%	5%	-	-	e	ma	r	I	Dol	-	Maciça
PTC-1E	75%	5%	4%	20%	1%	e	a	r	I	Si	Abrupto	Plano-paralela
PTC-1F	85%	5%	5%	-	5%	r	a	c	I	Si	Abrupto	Plano-paralela
PTC-1G	85%	5%	5%	-	5%	r	a	c	I	Si/Dol	Abrupto	Plano-paralela
PTC-1H	85%	5%	5%	-	5%	r	a	c	I	Si/Dol	Abrupto	Plano-paralela
PTC-1I	88%	1%	5%	5%	1%	r	a	c	I	Si/Dol	Abrupto	Plano-paralela
PTC-1J	85%	5%	2%	5%	3%	r	a	c	I	Si	Abrupto	Plano-paralela
PTC-1K	90%	1%	4%	4%	1%	r	a	c	I	Si	Abrupto	Plano-paralela

Abreviaturas utilizadas:

COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA: **Qz**: quartzo; **Fd**: feldspato; **Mi**: mica; **Fr**: fragmento de rocha; **OP**: opacos; GRANULOMETRIA: **Ar** (areia); **Si** (silte); **Ag** (argila).; CIMENTO: **Int**: Intensidade; **Comp**: Composição **i**: (intenso >70%); **p** (parcial: 30-70%); **I** (levemente: <30%); **ca** (calcita); **si** (sílica); **Dol** (Dolomita).; ABUNDÂNCIA DOS MINERAIS E FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS: **ma** (muito abundante: 80-100%); **a** (abundante: 60-80%); **mc** (muito comum: 40-60%); **c** (comum: 20-40%); **pc** (pouco comum: 10-20%); **e** (escasso: 5-10%); **r** (raro: 1-5%); **t** (traço: <1%). (Adaptada de Caetano-Chang & Ferreira, 2006).

A grande porcentagem de quartzo presente nas amostras é possível de ser observada também nas análises de Difração de Raios-X, (Figura 19) além dos picos de quartzo, picos de outros minerais foram identificados no difratograma como por exemplo, albita, muscovita, clinocloro, microclínio e dolomita (Tabela 3), nos difratogramas observa-se pouca variação dos constituintes, sendo a única mudança a presença de dolomita em algumas amostras.

Figura 19: Difratoograma da amostra PTC 1 A identificando os principais constituintes minerais.



Fonte: Do Autor, 2019.

Tabela 3: Principais minerais das amostras identificados por Difração de Raios-X.

Nome do Composto	Fórmula Química do Mineral
Quartzo	SiO ₂
Albita	NaAlSi ₃ O ₈
Muscovita	KAl ₂ O ₁₀ (OH, F) ₂
Clorita/Clinocloro	(Mg ₅ Al)(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₈
Microclínio	KAlSi ₃ O ₈
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂

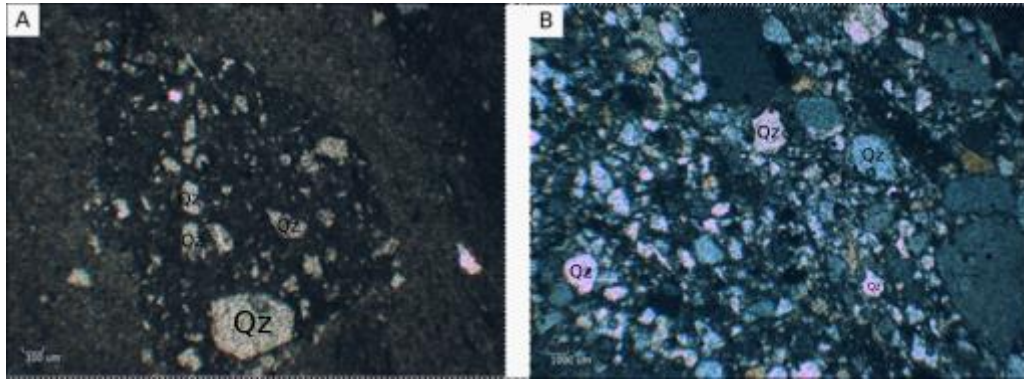
Fonte: Do Autor, 2019.

Nas amostras é possível observar-se a ocorrência de fragmentos líticos, composto por grãos de quartzo e rara presença de microclínio (feldspato potássico) e plagioclásio, além de minerais micáceos como clorita, muscovita e biotita.

Nesses fragmentos os grãos de quartzo são anédricos, apresentam diâmetros entre 0,2 a 0,4 mm, possuem pouca maturidade com esfericidade variando entre angulosos à subarredondados, sua extinção é na maioria das vezes reta, e em alguns grãos ondulada.

Os feldspatos apresentam diâmetros variando entre 0,1 a 0,4 onde os grãos com maiores diâmetros são os de plagioclásio, apresentam assim como o quartzo pouca maturidade, variando de angulosos a subarredondados, são definidos pelas suas maclas características sendo a *Calrsbad* para o plagioclásio e a *xadrez* para o microclínio.

Figura 20: A) Intraclasto de arenito fino argiloso com grãos de quartzo angulosos (Qz) envolvido em matriz argilosa maciça com grãos de quartzo dispersos. B) Fragmento de arenito composto principalmente por quartzo. (Qz) caído em siltito.

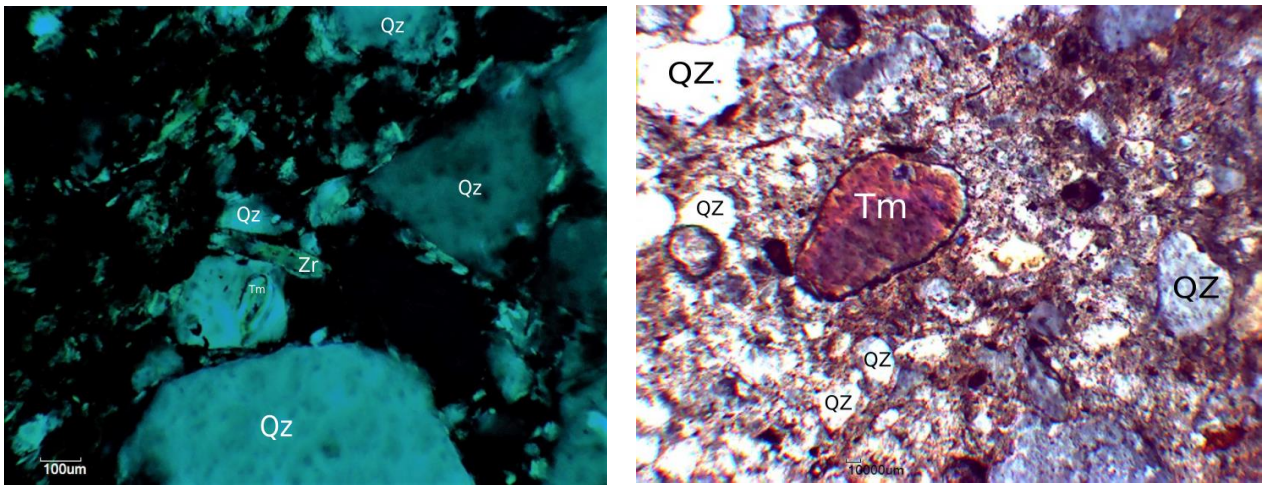


Fonte: Do Autor, 2019.

Dentre os minerais constituintes dos fragmentos líticos, foram identificados dois minerais pesados, turmalina e zircão, são muito finos com diâmetro de em média 0,1 mm os grãos são anédricos e apresentam uma maturidade elevada, variando de subarredondados a arredondados.

Tanto o zircão como a turmalina apresentam relevo positivo, algumas características os diferem, como o pleocroísmo presente na turmalina deixando-a em tons de verde quando rotacionada, além da birrefringência que no caso do zircão é extremamente alta, já a turmalina apresenta cores que são classificadas como moderadas na tabela de birrefringência (Figura 21).

Figura 21: amostra PTC 1B com destaque para o clasto caído constituído principalmente por quartzo (Qz), além de minerais pesados como zircão (Zr) e turmalina (Tm).

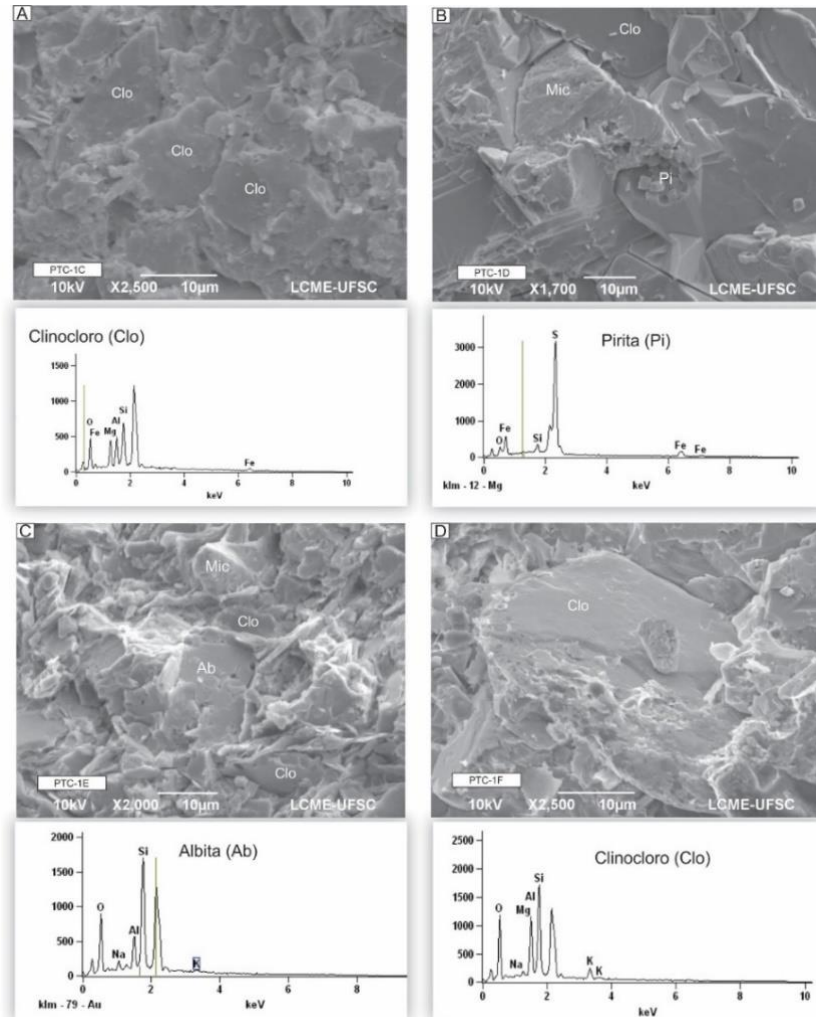


Fonte: Do Autor, 2019.

Os minerais micáceos, dentre eles muscovita, biotita e clorita, apresentam-se com hábito lamelar em grãos muito finos, não superando 0,02 mm, além de constituir os fragmentos líticos, ocorrem de maneira esparsa na matriz, tal fato pôde ser observado de maneira mais detalhada nas imagens do MEV, que além de mostrar a ocorrência da clorita possibilitou uma visualização mais detalhada do seu hábito e a forma orientada que os grãos aparecem.

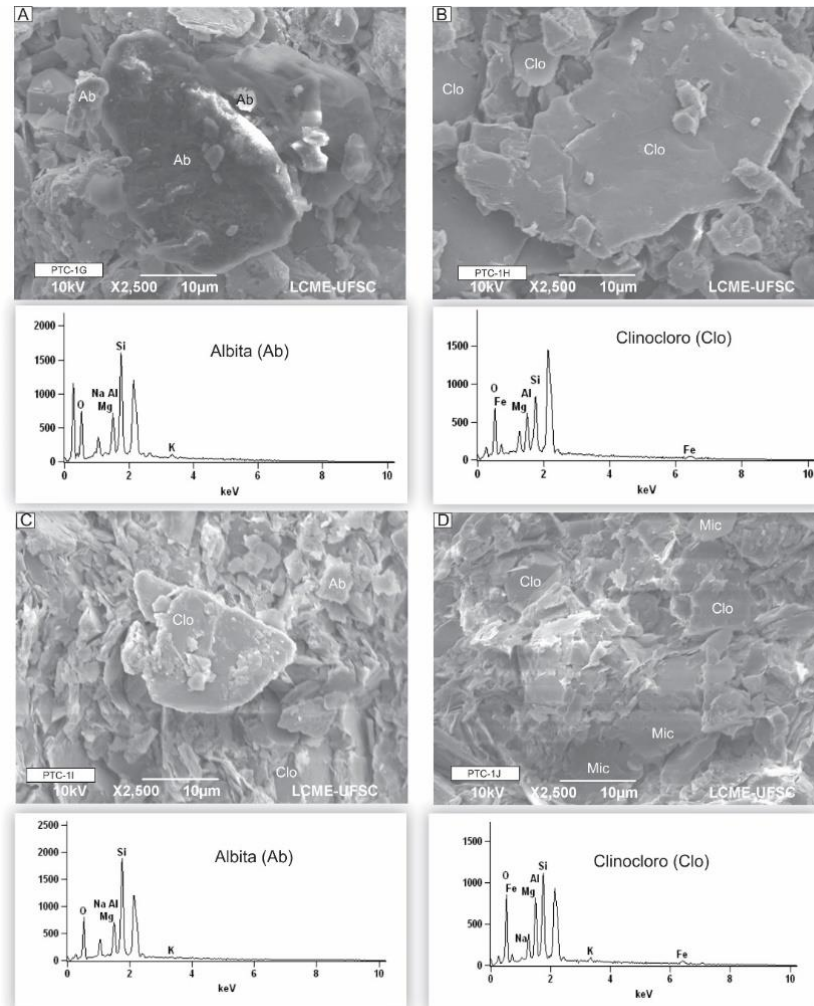
A presença de material opaco nas amostras, pode estar relacionado com ocorrência detrítica, com grãos finos de diâmetro variando de 0,05 a 0,2 mm exibindo frequentemente arredondamento de grão, foi constatada ampla ocorrência de sulfeto de Fe, provavelmente pirita, na forma de grãos isolados, constatação essa obtida por meio de análises no MEV e EDS (Figura 22), no MEV observa-se cristais agrupados, bem formados, euédricos e angulosos de pirita na sua forma característica, cúbica, com cerca de 0,025 mm.

Figura 22: Fotomicrografias (MEV) e EDS dos constituintes detríticos das fácies PTC-1G, PTC-1H, PTC-1I e PTC-1J. A) Visão geral do arcabouço da rocha e espectro da clorita (Clo). B) Grãos cúbicos de pirita (Pi). C) vista geral do arcabouço da rocha com destaque para clorita (Clo) e albita (Ab). D) presença de grãos folheados de clinocloro (Clo).



Fonte: Do Autor, 2019.

Figura 23: Fotomicrografias (MEV) e EDS dos constituintes detríticos das fácies PTC-1G, PTC-1H, PTC-1I e PTC-1J. A) Visão geral do arcabouço da rocha e espectro da albita (Ab). B) Grãos folheados de clorita (Clo). C) Vista geral do arcabouço da rocha com destaque para clorita (Clo) e albita (Ab). D) presença de grãos de microclínio (Mic) e clinocloro (Clo).



Fonte: Do Autor, 2019

5.3 COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA: ÓXIDOS MAIORES NA ROCHA TOTAL

Os óxidos K_2O , CaO e MgO estão relacionados diretamente com a aplicabilidade ou não do varvito como remineralizador natural do solo, dessa maneira foi apresentado na Figura 24, curvas que ilustram a variação de cada elemento em cada uma das litofácies identificadas.

Para o K_2O as litofácies apresentam teores de 1,10 a 2,70, para o CaO teores de 0,70 a 5,40 e para o MgO teores de 1,80 a 3,60. A concentração de tais óxidos não apresenta regularidade, os valores de K_2O e MgO diminuem nos estratos carbonáticos enquanto os de CaO são abundantes apenas nos estratos carbonáticos, por serem valores inversamente proporcionais, é comprovada a técnica de blendagem, técnica essa que já vem sendo utilizada pela mineração Castelinho, visando a complementação dos elementos, fazendo com que o pó-de-rocha apresente uma melhor qualidade e eficácia na nutrição das plantas, é possível observar tal complementação na Tabela 4, onde além dos dados referentes as 11 litofácies identificadas, é apresentado os valores obtidos na blendagem.

O SiO_2 apresenta teores acima de 55 % em todas as amostras, e é proveniente do quartzo, além da albita, clorita e microclínio, o teor de sílica apresenta pouca variação ao longo do perfil (Figura 24), essa pouca variação está relacionada ao fato do SiO_2 ser um constituinte de grãos minerais depositados tanto nos períodos quentes como nos frios. O maior aumento ocorre nos períodos de retração glacial, que implica em períodos mais quentes, com consequente aumento na taxa de aporte sedimentar e maior conteúdo de areias no sistema, aumentando o teor de sílica nos estratos.

Por ser um óxido formado por Al, elemento esse considerado como tóxico para as plantas (Faquin, 2010), sua curva de variação não foi incluída na Figura 24. O Al_2O_3 apresenta valores acima de 10 % em todas as amostras, com valor máximo de 18,60, valor esse identificado na litofácie PTC 1 A, decorrente da grande quantidade de lâminas pelíticas na fácies. Geralmente, o Al_2O_3 favorece a formação de argilominerais como clinocloro e a sua dissociação durante o intemperismo de solos ácidos libera alumínio para o meio, que pode reprecipitar na forma de hidróxido de alumínio (ALLEONI e MELO, 2009), sendo praticamente insolúvel.

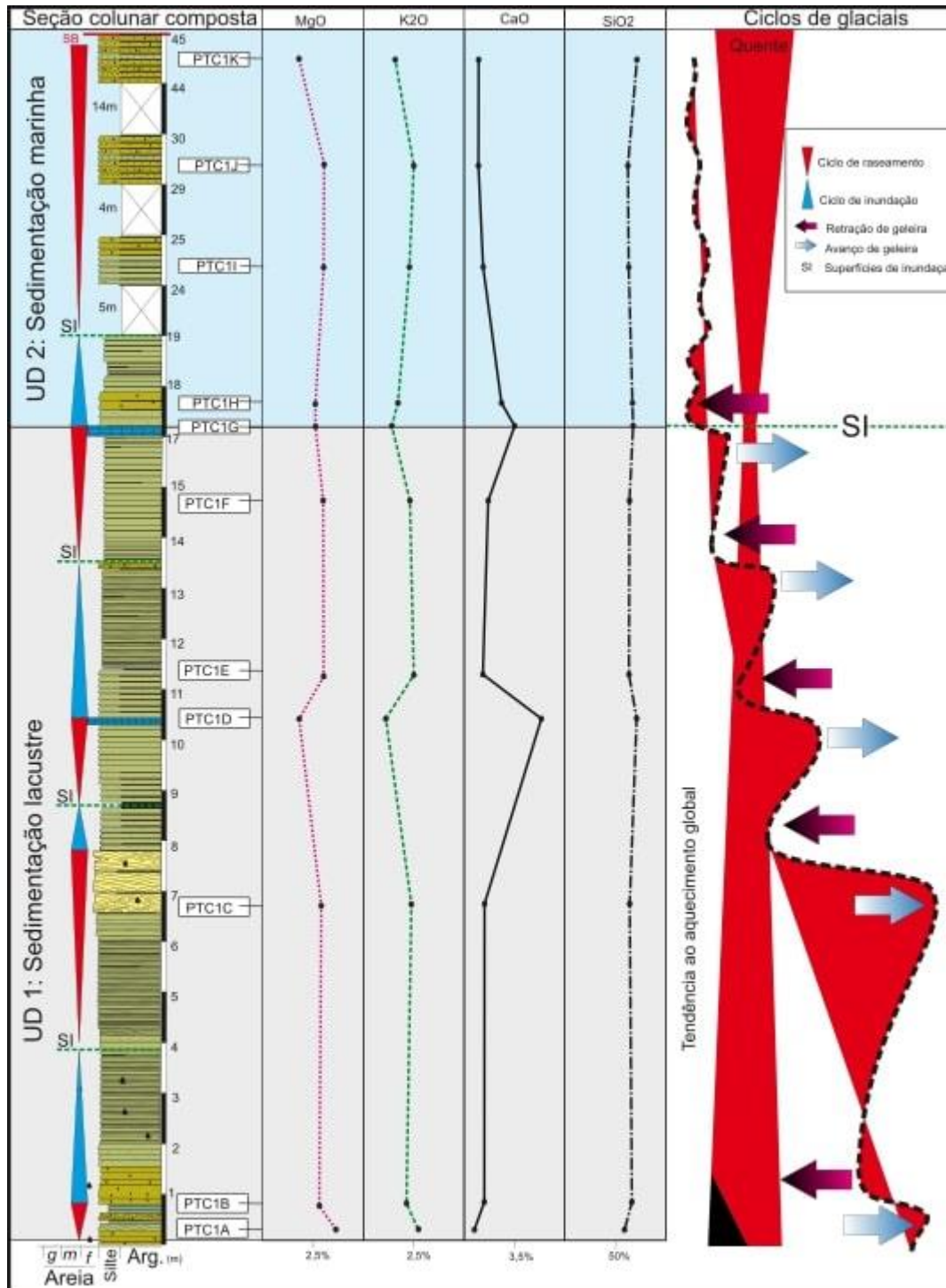
O Fe_2O_3 apresenta teores entre 1,7 a 6,6 %, com média de 3,8 %. A ocorrência de tal óxido, pode estar relacionada ao intemperismo de minerais, como por exemplo micas, minerais pesados (máficos), opacos, dentre outros. As fácies com as maiores concentrações do óxido, são as que apresentam uma quantidade maior de camadas pelíticas, o aumento e decréscimo do óxido não ocorre de maneira regular nos estratos.

Tabela 4: Tabela apresentando os principais óxidos maiores que compõe as amostras de cada fácies identificada.

Amostras	Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	SO₃	K₂O	CaO	TiO₂	MnO	Fe₂O₃	*PPC
PTC-1A	2,30	3,60	18,60	58,80	0,25	0,12	2,70	0,70	0,70	<0,1	6,60	5,6
PTC-1B	3,30	2,80	14,80	66,30	0,26	0,10	2,10	1,40	0,53	<0,1	3,60	4,8
PTC-1C	3,10	2,90	15,70	64,20	0,22	0,11	2,30	1,40	0,57	<0,1	4,00	5,5
PTC-1D	3,20	1,80	8,00	70,90	0,20	0,46	1,10	5,40	0,27	0,2	1,70	6,4
PTC-1E	3,20	3,00	16,40	63,20	0,24	0,12	2,50	1,30	0,63	<0,1	4,40	5,1
PTC-1F	3,20	3,00	15,90	64,20	0,24	0,11	2,30	1,50	0,61	<0,1	4,10	4,9
PTC-1G	3,50	2,60	11,40	67,20	0,24	0,13	1,40	3,50	0,44	0,19	2,60	6,8
PTC-1H	3,50	2,60	13,00	66,60	0,26	0,12	1,70	2,60	0,47	0,14	2,90	6,2
PTC-1I	3,00	3,10	16,90	63,00	0,25	0,10	2,30	1,30	0,64	<0,1	4,60	4,9
PTC-1J	3,00	3,20	17,00	62,30	0,23	0,13	2,50	1,00	0,64	<0,1	5,00	5,0
PTC-1K	3,90	1,80	12,40	71,70	0,25	0,13	1,60	1,00	0,48	0,21	2,70	3,8
BLENDAGEM	1,80	3,20	16,90	55,80	0,20	0,20	4,10	1,30	1,20	0,10	9,60	5,31

Fonte: o Autor, 2019.

Figura 24: Coluna estratigráfica do afloramento em estudo, com a curva de regressão e transgressão de geleira, relacionada com as análises de FRX em cada fácies identificada, com destaque para o óxido de silício, óxido presente em maior quantidade nas amostras, óxido de magnésio (MgO), óxido de potássio (K₂O) e óxido de cálcio (CaO) óxidos essenciais para classificação do Pó de varvito como remineralizador natural de solo.



Fonte: Do Autor, 2019

5.4 EXTRATORES

Com a diminuição no pH das soluções ácidas, espera-se que a taxa de dissolução dos minerais das rochas silicatadas aumente, quando comparados com água destilada, já que esta apresenta pH próximo da neutralidade. Como consequência da maior efetividade dos ácidos orgânicos na dissolução dos minerais, espera-se que ocorra uma elevação na concentração dos elementos liberados, refletindo-se em aumento na concentração salina, e, portanto, na condutividade elétrica (CE) das soluções (RIBEIRO, 2018).

Na Tabela 6 é possível observar os valores de pH e de CE obtidos por meio das soluções de água destilada e ácidos orgânicos em contato com o pó-de-rocha.

Tabela 5: Valores médios do pH e de Condutividade Elétrica (CE) dos extratos após o contato com o pó-de-rocha utilizado.

Extrator	Concentração	Tempo de agitação	pH	CE μS/m
Água Destilada	-	8,0 horas	6,89	26,55
Ácido Cítrico	0,02 M	8,0 horas	2,89	935,20
Ácido Acético	0,02 M	8,0 horas	4,38	475,10
Ácido Oxálico	0,02 M	8,0 horas	1,98	3856

Fonte: Do Autor, 2019.

Os valores do pH da água destilada, após o contato com o pó-de-rocha, situaram-se acima do pH original (pH=5,5), decorrente da exposição da água ao ar, o valor obtido foi de 6,89, valor esse próximo da neutralidade.

Já para os ácidos orgânicos, os valores do pH após o contato com o pó-de-rocha, mantiveram-se em valores mais baixos, 2,89 para o ácido cítrico, 4,38 para o ácido acético e 1,98 para o ácido oxálico. Os menores valores do pH em ácido oxálico são indicativos do seu maior potencial de dissolução mineral em relação ao ácido cítrico e acético, liberando mais elementos (ou íons) na forma de sais.

Para a CE, observam-se menores valores para a água (26,55 μS/m) e os maiores para o ácido oxálico (3856 μS/m), com valores intermediários para o ácido acético e cítrico. O valor mais alto para o ácido oxálico está relacionado com sua maior acidez, fazendo com que a dissolução dos minerais seja maior, e consequentemente aumentando a quantidade de sais e a condutividade elétrica.

Na tabela 7 são apresentados os teores dos principais elementos solubilizados em água e nos ácidos orgânicos, após agitação de 8 h para o pó de varvito analisado.

Tabela 6: Teores de Ca, Mg, Na, K, Si e AL (mg kg^{-1}) solubilizados pela água destilada, ácidos cítrico 0,02 mol L⁻¹, acético 0,02 mol L⁻¹ e oxálico 0,02 mol L⁻¹ para o pó do varvito após agitação de 8,0 h.

Extrator	Concentração	Tempo de agitação	Ca	Mg	Na	K	Si	Al
Água Destilada	-	8,0 horas	1206	486	nd	513	1818	470
Ácido Cítrico	0,02 M	8,0 horas	37908	15748	nd	981	3997	2579
Ácido Acético	0,02 M	8,0 horas	29850	12856	nd	974	1420	180
Ácido Oxálico	0,02 M	8,0 horas	2520	18296	108	1317	19580	9108

Fonte: Do Autor, 2019.

A água destilada pelo fato de ser um eletrólito muito fraco, com valores baixos de grau de ionização e de constante de ionização no equilíbrio (K_c), apresenta de modo geral os menores valores de liberação de elementos.

O extrator que solubilizou maior quantidade dos elementos em geral foi o ácido oxálico seguido do cítrico, e do ácido acético e por último da água destilada, com exceção para o cálcio que apresentou maior liberação com o uso dos ácidos, cítrico e acético.

Em estudo realizado por Huang & Kiang (1972) que avaliaram o efeito dos ácidos acético e cítrico (0,01M) na dissolução de elementos metálicos de minerais silicáticos foi concluído que o ácido cítrico é mais eficiente do que o acético na extração de Ca e Al, tal informação foi confirmada também com os dados adquiridos com a amostra do pó de varvito.

O único ácido a conseguir a liberação de sódio foi o oxálico e só foi liberado e em baixas quantidades, resultado positivo para a nutrição vegetal, visto que a presença de Na no meio prejudica o desenvolvimento da maioria das culturas.

Os altos valores de liberação tanto de Ca como Mg sugerem que a dissolução nos minerais constituídos por esses elementos como a dolomita e o clinocloro é mais rápida que os demais minerais.

Na maioria dos elementos os resultados obtidos pelo ácido cítrico foram inferiores ao ácido oxálico, tal fato está relacionado ao fato de que os três grupos carboxilas COOH, perde um elétron em solução, e como consequência forma-se um íon citrado, que controla o pH da solução ácida, por outro lado, o ácido oxálico perde dois prótons, o que o trona um ácido forte, e mais efetivo no processo de ionização.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 AMBIENTE SEDIMENTAR DA UNIDADE E A MINERALOGIA DOS DEPÓSITOS

O ambiente deposicional pode ser interpretado com base nos diversos elementos estruturais e texturais presentes no afloramento. A presença dos clastos caídos é uma dessas evidências, visto que tal elemento é considerado segundo Veseley e Assine (2002) um elemento diagnóstico da presença de geleiras durante a deposição, caracterizando assim um ambiente glacial.

Geleiras essas que além de serem agentes transportadores de sedimentos, influenciavam diretamente na taxa de sedimentação. Pois em períodos mais quentes quando as geleiras recuam, ocorre um aumento considerável no aporte sedimentar, tal fato é observado nas camadas areno-siltosas, camadas essas que apresentam em média cerca de 2 a 3 cm, podendo ocorrer em alguns pontos do afloramento camadas com até 5 cm, já as lâminas pelíticas são bem menos espessas, cerca de 1 a 2 mm em média.

Os sedimentos depositados em períodos quentes e frios apresentam também diferenças mineralógicas, característica evidenciada pelas análises de Fluorescência por Raios-X, junto com a figura 24 é possível observar tal variação, a porcentagem de cada óxido em diferentes estratos ilustra tais eventos. Épocas de avanço da geleira, por haver o congelamento parcial das águas ocorria o favorecimento da deposição da lâmina pelítica da rocha. Na fácies onde ocorre o pelito laminado fica evidente o aumento dos óxidos, Al_2O_3 , FeO_2 e K_2O isso decorrente da maior presença de argilominerais e feldspatos finamente granulados depositados durante os períodos mais frios.

Durante períodos mais quentes a retração glacial libera grande quantidade de sedimento, sedimento esse de textura variando entre areia muito fina a silt, durante a deposição dos sedimentos, tem-se a ocorrência de fluxos de baixa densidade, formando turbiditos delgados, além da deposição de sedimentos areno-siltosos, ocorre também durante os períodos mais quente um aumento no fluxo de detritos, e a presença de chuva de detritos, e estruturas de escorregamentos, a decantação de finos continua a ocorrer só que de maneira bem menos influente como ocorre nos períodos mais frios.

As litofácies siltosas são mais espessas e claras, e apresentam diminuição nos teores de Al_2O_3 , MgO , FeO_2 e K_2O e o aumento de CaO e SiO_2 . O aumento desses óxidos está sobretudo relacionado a maior deposição de grãos de quartzo e a precipitação de minerais carbonáticos como a dolomita, precipitação essa atrelada ao aumento da temperatura das águas.

O contraste mineralógico entre os estratos é o fator determinante da utilização da blendagem na produção do pó de rocha, uma vez que misturar as diferentes fácies permite produzir um material adequado e completo para a nutrição vegetal.

O ambiente glacial atuou como um fator importante na preservação destes nutrientes, visto que a taxa de intemperismo químico em ambientes glaciais é baixa, e, portanto, reduz a taxa de dissolução mineral, fazendo dessa maneira com que os constituintes mineralógicos pouco se modificassem.

6.2 NUTRIÇÃO VEGETAL

Os elementos essenciais identificados foram agrupados em duas categorias: macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg e S), e micronutrientes (B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn). Entre estes nutrientes se destacam o K, o Ca e o Mg que estão presentes como óxidos K_2O , CaO e MgO , que quando somados deveriam apresentar um valor igual ou superior a 9 % da massa total da amostra (segundo a Instrução Normativa MAPA nº 5 de 10 de março de 2016). Entretanto, o valor apresentado pela média das amostras coletadas é de 6,86 %, ou seja, inferior a esse valor.

O silício é o um dos elementos mais abundante, que foi encontrado nas amostras na forma de SiO_2 , com média de 65,3 %. Durante os testes de extração foi possível liberar, aproximadamente, 19.600 ppm para o meio. O silício traz diversos benefícios para as plantas, sendo ele responsável pela elevação da disponibilidade de P no solo, pelo aumento da tolerância das plantas à toxidez de Mn. Para o arroz inundado, o Si aumenta o poder oxidante das raízes, diminuindo a absorção e a toxidez do Fe e Mn. Este mecanismo é explicado devido a uma melhor estruturação do aerênquima, proporcionando a oxidação destes elementos na superfície radicular, diminuindo a disponibilidade e a absorção dos mesmos, ainda no arroz é possível observar que o Si se deposita nas células epidérmicas abaixo da cutícula, formando uma camada de sílica amorfa. Atribui-se a este fato um efeito benéfico do Si por limitar a perda de água por transpiração e dificultar a infecção por fungos na superfície foliar (FAQUIN, 2010).

A solução do solo é local onde a raiz retira ou absorve os elementos essenciais. Quando a fase sólida (matéria orgânica + minerais) não consegue transferir para a solução do solo as quantidades adequadas de um nutriente qualquer, é essencial a aplicação de fertilizantes, para que esses adicionem os elementos que estão em falta. Isto significa que a prática da adubação, consiste em cobrir a diferença entre a quantidade do nutriente exigida pela planta e o

fornecimento pelo solo, multiplicado por um fator X, cujo valor numérico é sempre maior que 1, para compensar as perdas do adubo (FAQUIN, 2001).

A adubação pode ser definida como a adição dos nutrientes de que a planta necessita para viver, com a finalidade de obter produtos de boa qualidade nutritiva ou industrial, provocando-se o mínimo de perturbação no ambiente.

Pode-se dizer, então, que a disponibilidade de nutrientes, é o fator determinante para a fertilidade de um solo, tal característica depende da configuração local de suas rochas. Os elementos graníticos crustais, como silício, alumínio, potássio e sódio entre outros, são misturados com um material mantélico enriquecido em elementos como cálcio, magnésio, ferro, cobre, cobalto, níquel, enxofre, vanádio, cromo, selênio e vários outros elementos menores. Dessa forma, a incorporação de material vindo de grandes profundidades, por meio de atividades vulcânicas, resulta em solos férteis. Porém, nos domínios intraplacas, as condições de erosão e deposição são lentas e estáveis, originando solos lixiviados e empobrecidos, com diversidade química naturalmente reduzida. Situação essa que pode ser agravada se as condições climáticas favorecerem o processo de lixiviação (THEODORO, 2000).

Com a análise de Fluorescência de Raios-X é possível observar que a composição do varvito o torna uma fonte alternativa de nutrientes para as plantas, substituindo, em partes, o uso de fertilizantes químicos, sendo assim um remineralizador natural do solo. Na Tabela 7 observa-se uma comparação entre 5 tipos de rocha que são comumente relacionadas a rochagem com o varvito.

Tabela 7: Comparativo entre o varvito e demais rochas comumente utilizadas como remineralizadores naturais de solo (%).

ROCHAS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Varvito	65,30	14,55	2,00	2,76	2,10	3,20	0,25
Basalto	50,40	14,20	8,79	4,60	1,21	2,48	0,21
Fonolito	53,60	22,00	0,88	0,11	5,71	9,63	0,02
Granito	72,00	13,25	1,25	0,16	4,26	4,47	0,03
Olivina Melilitito	38,20	8,84	13,55	15,05	2,84	2,98	1,11
Sienito	47,30	15,85	7,12	6,56	4,96	4,73	0,67

Fonte: Modificado de Ribeiro, 2018.

Junto dos dados obtidos pelo FR-X os valores alcançados pela análise de extração mostram que há uma grande capacidade de liberação de nutrientes para as plantas. As plantas absorvem os nutrientes minerais de três maneiras distintas, por interceptação radicular, pela qual as raízes crescem, explorando o solo em todas as direções e, assim, entram em contato

direto com os nutrientes; por fluxo de massa, em que a água absorvida pelas plantas, flui ao longo de um gradiente de potencial hídrico, arrastando para próximo da superfície radicular os nutrientes dissolvidos na solução do solo, os quais ficam disponíveis para a absorção; e por difusão, que é o estabelecimento de um gradiente, ao longo do qual os íons se movem para chegar até a superfície radicular da planta fazendo com que a mesma absorva os nutrientes (BONATO, 1998).

Malavolta (1980) classifica os elementos minerais absorvidos pelas plantas como sendo elementos essenciais, elementos úteis e elementos tóxicos. Os elementos essenciais, são os nutrientes minerais sem os quais a planta não vive, os úteis, a planta pode viver sem eles; entretanto, a presença é capaz de contribuir de alguma forma no crescimento e produção da planta, já os tóxicos são os elementos prejudiciais as plantas.

Os elementos tóxicos segundo Faquin, 2010, Alumínio (Al), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Bromo (Br), Iodo (I), Flúor (F), Selênio (Se) e Cromo (Cr), esses que mesmo em baixos teores no meio, são prejudiciais à maioria das plantas e, alguns, aos animais que as consomem.

Nas amostras em análise o único elemento tóxico encontrado foi o alumínio na forma do óxido Al_2O_3 , na porcentagem média de 14,55 %, porém o óxido em si não é tão prejudicial, diferente do cátion Al^{+3} que pode provocar complicações para culturas, o efeito mais danoso decorrente da presença de alumínio é sem dúvida o processo de acidez do solo. Além do efeito fitotóxico das formas catiônicas solúveis, o Al está relacionado com a redução da disponibilidade e absorção de P do solo, e também na inibição competitiva da absorção de nutrientes catiônicos, como o Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e micronutrientes.

Os primeiros sintomas de toxidez de Al, aparecem nas raízes, as quais tornam-se curtas e engrossadas, quebradiças e adquirem coloração amarronzada; é desprovido de ramificações finas, além de apresentar aparência coralóide. Na parte aérea, a toxidez é caracterizada por sintomas semelhantes aqueles de deficiência nutricional, notadamente fósforo, cálcio e potássio.

Porém a porcentagem de Al_2O_3 não apresenta tanto problema para as culturas agrícolas da região, exemplo arroz, feijão e milho, visto que segundo dados apresentados por Faquin & Vale (1991), a concentração crítica de saturação de alumínio no solo para essas espécies vegetais é de 45 % para o arroz, 20 % para o feijão e 30 % para o milho, valores superiores ao obtido na amostragem do varvito, além de que a taxa de liberação do elemento para o meio apresentou valores baixos.

7 CONCLUSÕES

Com base na análise conjunta dos dados petrográficos, geoquímicos e de extração obtidos neste trabalho foi possível concluir que:

1) A sucessão sedimentar da Formação Taciba na mina do Castelinho apresenta estruturas como laminação plano-paralela, *ripples*, laminação ondulada assimétrica, além de seixos e grânulos caídos, além de estruturas convolutas recumbentes que sugerem processo de escorregamento, além arenitos finos maciços. Esta associação de fácies indica deposição em ambiente glacio-marinho a transicional, influenciada direta de geleiras, com atuação de correntes turbulentas de baixa densidade (turbiditos), e influência de maré nas porções mais rasas, portanto, ambiente costeiro. Dolomitos maciços ocorrem em níveis delgados e marcam diminuição do espaço de acomodação em função de avanço de frentes glaciais. A mineralogia dos estratos pouco varia ao longo do perfil estudado e, portanto, indica pouca mudança de rochas-fonte.

2) Por apresentar repetições regulares de pares de estratos (>1 cm) ou lâminas (<1 cm) de cores clara e escura, decorrente de tal regularidade é possível identificar a ocorrência de sazonalidade na deposição, podendo então classificar assim como (ROCHA-CAMPOS & SUNDARAM, 1981 e ROCHA-CAMPOS *et al.* 1981) que a rocha em estudo é de fato um varvito.

3) Os principais constituintes mineralógicos identificados foram quartzo, feldspatos alcalinos e clinocloro, a mineralogia pouco varia ao longo o perfil, indicando pouca mudança de rochas-fonte, os grãos apresentam esfericidade variada, ocorrendo grãos tanto angulosos como subarredondados, característica essa de rochas formadas em ambientes glaciais dessa maneira foi possível a partir dos resultados realizar considerações sobre os aspectos da proveniência detrítica dos sedimentos, os processos diagenéticos relacionados e às condições climáticas sob as quais essas unidades sedimentares foram acumuladas.

4) A variação mineralógica e a quantidade de cada óxido ao longo dos estratos explica a utilização da técnica de blendagem visto que em camadas onde a porcentagem de cálcio é maior, a porcentagem de magnésio e potássio diminui, dessa maneira unindo as camadas em um só produto potencializa a nutrição vegetal, elevando a qualidade das plantas.

5) OS Dados geoquímicos sugerem que durante períodos mais frios, onde dominam a deposição de finos, ocorre o aumento dos teores de óxido de alumínio, relacionado aos argilominerais. Por outro lado, em períodos mais quentes de retração de geleira, o aumento na deposição de areias conseqüentemente aumenta os teores de sílica, relacionados com quartzo e feldspatos.

6) A utilização dos ácidos orgânicos apresentou resultados significativos na simulação de como seria a dissolução dos remineralizadores, os extratores com resultados mais significativos foram os ácidos oxálico e cítrico, um único elemento considerado tóxico para as culturas agrícolas foi identificado, o alumínio, porém, apresentou valores baixos de liberação, já com relação a liberação de

Ca, K e Mg os extratores apresentaram dados satisfatórios e mostraram que o rejeito analisado pode ser em tese utilizado como remineralizador natural do solo, porém sugere-se a realização de um teste de eficiência agronômica para então definir a sua real aplicabilidade.

8 REFERÊNCIAS

- ACEMAN, Sheila. **Simulated organic acid weathering of granodiorite and basalt**. 1989. Tese de Doutorado. University of British Columbia.
- ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. **Química e Mineralogia do Solo**. SBCS, Viçosa, 2009.
- AZEVEDO, Antonio Carlos de. Avaliação de um remineralizador de diabásio. 2014.
- BAUMGARTNER, Tim R. et al. The recording of interannual climatic change by high-resolution natural systems: Tree-rings, coral bands, glacial ice layers, and marine varves. **Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas**, v. 55, p. 1-14, 1989.
- BARSHAD, I. Chemistry of soil development. In: Bear, F.(ed) Chemistry of the soil[^]. Intern. Student Edit. 2nd edition, pp.: 01 - 70, 1969.
- BONATO, C. M.; RUBIN FILHO, C. J.; MELGES, E.; SANTOS, V. D. **Nutrição mineral de plantas**. Material Didático. Engenharia Agrônômica. Universidade de Maringá. Maringá, Paraná, 103 p. 1998.
- BORTOLUZZI, C. A., AWDZIEJ, J. ZARDO, S. M. **Geologia da Bacia do Paraná em Santa Catarina**. In: Textos Básicos de Geologia e Recursos Minerais de Santa Catarina. Nº 1. Mapa Geológico do Estado de Santa Catarina. Escala: 500.000. Texto Explicativo e Mapa. Série Mapas e Cartas de Síntese. Nº 3. Seção Geologia. Florianópolis: DNPM.1987.
- CAETANO-CHANG, Maria Rita; FERREIRA, Silvia Maria. Ritmos de Itu: Petrografia e considerações paleodeposicionais. **Geociências (Sao Paulo)**, v. 25, n. 3, p. 345-358, 2007.
- CANUTO, J.R. - 1992 - **Aspectos da sedimentação da Formação Rio do Sul (Permiano), na região de Rio do sul, sc**. Boletim IG-USP, Publicação Especial, 12:29-30. (Apresentado na Jornadas Científicas,2, São Paulo' 1992.)
- CANUTO, J.R. **Facies e ambientes de sedimentação da Formação Rio do Sul (Permiano), Bacia do Paraná, na região de Rio do Sul, Estado de Santa Catarina**. 1993. Thesis. Inst. Geociênc. Univ. São Paulo, 164 pp
- CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios / Britagem, Peneiramento e Moagem**. Primeira edição, v. 3, Signus Editora, São Paulo, 2003.
- CUNHA, J. P. **Desenvolvimento de um novo material a partir da composição dos resíduos da mineração de varvito e da produção de cal**. 2007. 94 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) – PIPE, Universidade Federal do Paraná. 2007.

Davies, B.J., 2009. **British and Fennoscandian Ice-Sheet Interactions during the Quaternary**, Unpubl. PHD Thesis. Department of GeographY, Durham University, Durham, 502 pp.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007. [recurso eletrônico].

DE SOUZA MARTINS, Éder et al. Agrominerais–Rochas Silicáticas como Fontes Minerais Alternativas de Potássio para a Agricultura.

DUTRA, C.V., GOMES, C.B. **A fluorescência de raios X na geologia**. In: Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia. São Paulo: Edagard Blücher, 1984. p. 84-120.

EIDEL (eds.) Interior cratonic basins. Tulsa, American Association of Petroleum Geologists, **AAPG Memoir** 51, p. 681-708, 1990.

ERNANI, P.R. Química do solo e disponibilidade de nutrientes. 2ªed., Lages: **O autor**, p. 256, 2016.

EYLES, C.H.; EYLES, N. Glacial Deposits. In: EYLES, C.H.; EYLES, N. (Eds.) **Facies Models** 4. Geological Association of Canada, 2010.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2001. 182p.

FRANÇA, Almério Barros; POTTER, Paul E. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). **Boletim de Geociências da PETROBRÁS**, v. 2, n. 2/4, p. 147-191, 1988.

IBGE. **Pesquisas 2014 – Produto interno bruto dos municípios**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sc/trombudo-central/pesquisa/38/46996>

GESICKI, A. L. D. **Evolução Diagenética das Formações Pirambóia e Botucatu (Sistema Aquifero Guarani) no Estado de São Paulo**. Tese de Doutorado – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 175p. 2007.

GILKES, R.J.; PRIYONO, J., Dissolution Kinetics of Milled-Silicate Rock Fertilizers in Organic Acid. **J. Tanah Trop.**, v. 13, n. 1, 2008: 1-10. ISSN 0852-257X. 2008.

GORDON Jr., M. J. Classificação das formações gondwânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. **Notas Preliminares e Estudos da Divisão de Geologia e Mineralogia do DNPM**, v. 38, p.1-20, 1947.

GROTZINGER, John; JORDAN, Tom. **Para Entender a Terra-6**. Bookman Editora, 2013.

HUANG, W.H.; KIANG, W.C. **Laboratory dissolution of plagioclase feldspars in water and organic acids at room temperature**. *Am. Mineralogist* 57: 1849-1859, 1972.

JAMES, N.P.; LUKASIK, J. Cool- and Cold-Water Neritic Carbonates. In JAMES, N.P.; LUKASIK, J. (Eds.) **Facies Models 4**. Geological Association of Canada, 2010.

KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures**. 2nd ed. New York: John Wiley, 1974. 966p.

KRAUSKOPF, Konrad Bates; BIRD, Dennis K. **Introduction to geochemistry**. New York: McGraw-Hill, 1967.

n

KREBS, Antônio Sílvia Jornada; MENEZES FILHO, Nelson Ramos de. **Projeto Mapeamento Geológico para Carvão Área de Taió / Rio do Sul, SC**: Relatório Final. Porto Alegre: CPRM, 1984

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; NASCIMENTO, M. Importância e função dos fertilizantes numa agricultura sustentável e competitiva. **LAPIDO-LOUREIRO, F. EV; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J.(Eds.). Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade. Rio de Janeiro: Cetem/Petrobrás**, p. 81-132, 2009.

Larroyd, Fábio. “**Ardósia**” de Trombudo Central (SC) – Varvito / Fábio Larroyd, Júlio C. Recuero, Camila L. Centeno, Mathias Heider. – Florianópolis: DNPM, 2018. 39 p.: il. color.

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

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

MARTIN, H. W.; SPARKS, D. L. On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 16, n. 2, p. 133-162, 1985.

MARTINS, E.S.; OLIVEIRA, C.G.; RESENDE, A.V.; MATOS, M.S.F.M. Agrominerais – Rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. **CETEM**, cap.9, 2ª edição, 2008.

MILANI, E. J.; FACCINI, U. F.; SCHERER, C. M.; ARAÚJO, L. M.; CUPERTINO, J. A. Sequences and Stratigraphic Hierarchy of the Paraná Basin (Ordovician to Cretaceous), Southern Brazil. **Bol. IG USP, Série Científica**, v. 29, 173 p. 1998.

MILANI, Edison José. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. **Mantesso-Neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, CDR**, p. 265-291, 2004.

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

MELAMED, R.; GASPAR, J. C.; MIEKELEY, N. Pó-de-rocha como fertilizante alternativo para sistemas de produção sustentáveis em solos tropicais. **Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade. Rio de Janeiro, CETEM/MCT**, p. 385-395, 2009.

MENDES, J.C. **Elementos de Estratigrafia**. São Paulo, T.A. Queiroz-EDUSP. 566p. 1984.

MIALL, A.D. **The Geology of fluvial deposits: sedimentary facies, basin analysis, and petroleum geology**. Springer Verlag, Berlim, 582p. 1996.

NEUMANN, Reiner; SCHNEIDER, C. L.; ALCOVER NETO, A. Caracterização tecnológica de minérios. **Tratamento de minérios**, v. 4, p. 55-106, 2004.

NEVES, M. C.; P ALMEIRA, D. L.; DE-POLLI, H.; GUERRA, J. G. M. e RIBEIRO, R. L. D. **Agricultura orgânica-uma estratégia para o desenvolvimento de sistemas agrícolas sustentáveis**. EDUR, 2004.

NOGUEIRA, M. dos S.; NETTO, R. G. Icnofauna da Formação Rio do Sul (Grupo Itararé, Permiano da bacia do Paraná) na Pedreira Itaú-Itauna, Santa Catarina, Brasil. **Acta Geologica Leopoldensia**, v. 52, n. 53, p. 397-406, 2001.

OLIVEIRA, Luiz Alberto Melo de. **Sumário Mineral Brasileiro: Potássio**. 2008. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2008/potassio>>. Acesso em: 30 jul. 2019.

PEREIRA, E.; CARNEIRO, C.R.; BERGAMASCHI, S.; ALMEIDA, F.F.M. Evolução das sinéclises paleozóicas: Províncias Solimões, Amazonas, Parnaíba e Paraná. In: HASUI, Y.; CARNEIRO, C.R.; ALMEIDA, F.F.M.; BARTORELLI, A. (Org.). **Geologia do Brasil**, São Paulo: Beca, 2012. p. 392-421.

RIBEIRO, Genicelli Mafra. **CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE ROCHAS SILICÁTICAS, AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM ÁCIDOS ORGÂNICOS E POTENCIAL DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES COMO REMINERALIZADORES DE SOLOS AGRÍCOLAS**. 2019. 107 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2018.

RESENDE, Mauro. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. Neput, 1995.

ROBERTSON, J. H. Elements of X-ray diffraction by BD Cullity. 1979.

ROCHA-CAMPOS, AC. & SUNDARAM, D. (1981) Geological and palynological observations on late Paleozoic vantes from the Itararé Subgroup. Paraná Basin. Brazil In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE PALEONTOLOGIA, 2., Porto Alegre. 1981. Anais. Porto Alegre, Instituto de Geociências, UFRJ, v. 1, p.2S7-275.

ROCHA-CAMPOS, A.C.; ERNESTO, M.; SUNDARAM, D. (1981) Geological. Palynological and paleomagnetic inveatigations on late Paleozoic vantes from the Paraná Basin. In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA REGIONAL, 3., Curitiba 1981. Ata. Curitiba, SBG. p.162-175.

ROCHA-CAMPOS, Antônio Carlos. Varvito de Itu, SP. **Registro clássico de glaciação neopaleozóica. Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. Brasília: DNPM BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)/Serviço Geológico, 2002.**

RESENDE, A. V. et al. Potencial de rochas silicáticas no fornecimento de potássio para culturas anuais: I. Respostas da soja e do milho. In: **Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. 2005. p. 2005.**

RODRIGUES, P., **Pó de rocha melhora colheita no Alto Vale**; Artigo Jornal de Santa Catarina – Agência RBS, julho 2016. Disponível em: <http://jornaldesantacatarina.clicrbs.com.br/sc/noticia/2016/07/po-de-rocha-melhora-colheita-no-alto-vale-6969002.html>

SANTOS, P.R.; ROCHA CAMPOS, A.C. & CANUTO, J.R. - 1992 - Estruturas de arfasto de icebergs em ritmitos do subgrupo Itararé (Neopaleozóico), Trombudo central, sc. Boletim IG-USP. Série Científica, 23:1-18.

SILVEIRA, A.P.D. & FREITAS, S.S. Microbiota do Solo e Qualidade Ambiental, **IAC**, P. 312, 2007.

SIMARD, R. R.; ZIZKA, J.; DE KIMPE, C. R. Release of potassium and magnesium from soil fractions and its kinetics. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, n. 5, p. 1421-1428, 1992.

Schallenberger, E.; Cantú, R.R.; Morales, R.G.F.; Visconti, A.; Vale, M. L. C.; Ceccon, A. P. Avaliação de pó de rocha de ardósia associado ao composto de resíduos da agroindústria frigorífica no cultivo de alface. In: **Simpósio Internacional sobre gerenciamento dos resíduos agropecuários e agroindustriais. 2019. p**

SCHNEIDER, R.L.; MUHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R.A.; DAEMON, R.A.; NOGUEIRA, A.A. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, 1974, Porto Alegre. **Anais. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1974, v. 1, p.41-65.**

ASHLEY, Gail Mowry; SHAW, John; SMITH, Norman D. (Ed.). **Glacial sedimentary environments.** Sepm Society for Sedimentary, 1985.

SOLOS, Embrapa. Sistema brasileiro de classificação de solos. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Rio de Janeiro, 2013.**

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, Porto Alegre, Bookman, 628 p. 2002.

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

VEIGA, M. A. M. S. **Determinação de Elementos Traços por AAS e ICP-MS Após Extração no Ponto Nuvem, Usando Dietil-Ditiofosfato Como Agente Quelante**, Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 2000.

VIDAL, F.W.H; PINHEIRO, J.R; CASTRO, N.F; CARANASSIOS, A (in memoriam).Lavra de rochas ornamentais. In: Tecnologia de Rochas Ornamentais. VIDAL, et al. (Org.).Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2012.

WHITE, I.C. **Relatório final da comissão de estudos das minas de carvão de pedra do Brasil**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1908.

ZALÁN, Pedro Victor et al. The Parana Basin, Brazil: Chapter 33: Part II. Selected Analog Interior Cratonic Basins: Analog Basins. 1990.