

**Universidade de São Paulo  
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Dissolução e precipitação de minerais em um Latossolo após 5 anos de  
aplicação de pó de diabásio**

**Jacqueline Kochan Lepchak**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestra  
em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de  
Plantas.

**Piracicaba  
2021**

**Jacqueline Kochan Lepchak**  
**Bacharela em Engenharia Florestal**

**Dissolução e precipitação de minerais em um Latossolo após 5 anos de aplicação de pó  
de diabásio**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:  
Prof. Dr. **ANTONIO CARLOS DE AZEVEDO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestra  
em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de  
Plantas.

**Piracicaba**  
**2021**



**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP**

Lepchak, Jacqueline Kochan

Dissolução e precipitação de minerais em um Latossolo após 5 anos de aplicação de pó de diabásio / Jacqueline Kochan Lepchak - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2021.

83 p.

Dissertação (Mestrado)- - USP / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

1. Dissolução 2. Pó de diabásio 3. Plagioclásio 4. Fases oxídicas. I Título

**DEDICATÓRIA**

*Aos meus pais, Julia Kochan Lepchak e Valdomiro Lepchak,  
Pelos exemplos de vida e apoio incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida e por guiar meus passos até aqui.

Aos meus pais Júlia e Valdomiro, pelos valores e ensinamentos transmitidos durante toda minha vida, pelo apoio incondicional, por todo amor carinho e suporte e por todo esforço dedicado à minha formação.

Ao meu companheiro Rafael, por estar ao meu lado sempre, por todo amor, apoio e companheirismo, e por me incentivar, independente da situação.

Ao meu orientador, professor Antonio Carlos de Azevedo, pelos grandes ensinamentos, profissionalismo, conhecimento, motivação, paciência, confiança e pelo exemplo de profissional.

À escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” ESALQ – USP, ao Departamento de Ciência do Solo e ao programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, pela grande oportunidade de estudo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro, através da concessão da bolsa de estudo.

Ao Professor Dr. Gabriel Ramatis Pugliesi Andrade, por todos os ensinamentos, conselhos, pelo exemplo de profissional, por toda ajuda e por guiar meus passos desde a graduação.

À professora Renata Alcarde Sermarini, pelo auxílio na estatística do trabalho.

À minha amiga Marília Morandi, pela amizade sincera e por todo apoio nesses anos e por fazer parte da minha família Piracicabana.

À minha amiga Thairis Gomes, que tive oportunidade de conhecer em Piracicaba, por toda ajuda, apoio e companheirismo.

Aos funcionários do departamento de Ciência do Solo: Luiz Silva, Leandro Goya, Edineia Mondoni e Rossi, por toda ajuda na realização das análises.

A Dr. Clécia Cristina Barbosa Guimarães e ao Ms. Diego Urbina Salazar, pela amizade e pela ajuda nas análises de infravermelho (que não estão neste trabalho) mas serão de grande importância para os artigos.

Aos amigos e colegas do Grupo de Pesquisa em Mineralogia do Solo (GPMSO): Betânia, Thairis, Clênia, Beatriz Motta, Edilene Pereira, Jean e Luis, pelo convívio, auxílio, sugestões e pelos divertimentos.

Aos professores do departamento de Ciência do Solo (ESALQ – USP) que contribuíram com a minha formação, em especial ao prof. Dr. Tiago Osório Ferreira, pelas sugestões e pelo conhecimento transmitido.

Aos meus amigos da pós graduação: Thayana Lopes, Geraldo Filho, Taís Almeida, Mauricio Cunha, Rafael Silva e muitos outros que passaram pela sala, pelos bons anos de convivência e por toda ajuda.

As meninas do Ap 112, no qual tive oportunidade de compartilhar bons momentos durante todos esses anos, em especial Rafaela Migliavacca, Ana Pagenotto e Luísa Baccin, por toda amizade e companheirismo.

A toda minha família, pelo apoio e pela compreensão nos momentos de ausência.

A todos os amigos que conquistei em Piracicaba, que tornaram essa jornada mais leve e feliz.

E a todos os não citados, que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho.

Obrigada.

**EPÍGRAFE**

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



## SUMÁRIO

RESUMO .....	09
ABSTRACT .....	10
1. INTRODUÇÃO.....	11
REFERÊNCIAS .....	12
2. DISSOLUÇÃO DE PLAGIOCLÁSIO APÓS ANOS DE INTEMPERISMO NO SOLO A CAMPO.....	15
RESUMO .....	15
ABSTRACT .....	16
2.1 Introdução.....	17
2.2 Material e Métodos.....	18
2.2.1 Caracterização da área fonte .....	18
2.2.2 Caracterização da área experimental .....	20
2.2.3 O experimento .....	21
2.2.3.1 Caracterização do solo e manejo .....	21
2.2.3.2 Coleta de amostras em campo .....	23
2.2.4 Análise dos materiais.....	24
2.2.4.1 Separação Granulométrica.....	24
2.2.4.2 Determinação dos elementos totais .....	24
2.2.5 Cálculos. ....	25
2.2.5.1 Correção dos valores pela LOI.....	25
2.2.5.2 Normalização pelo Zr.....	25
2.2.5.3 Balanços de massa.....	26
2.2.5.3.1 Balanço de massa 1 (BM1): Estimativa da dissolução de plagioclásio.....	27
2.2.5.3.2 Balanço de massa 2 (BM2): Dinâmica da dissolução de plagioclásio ao longo de 5 anos.....	28
2.2.5.3.3 Balanço de massa 3 (BM3): Balanço das estimativas de dissolução para Ca, Na e Al. ....	29
2.2.6 Índices de intemperismo.....	29
2.3 Resultados e Discussão.....	30
2.3.1 Análise química total.....	31
2.3.2 BM1: Estimativa da dissolução de plagioclásio após 61 meses no solo.....	33
2.3.3 BM2: Dinâmica da dissolução do pó de rocha ao longo de 61 meses. ....	34
2.3.3.1 Ca, Na e K .....	37

2.3.3.2 Al, Ti e Fe .....	39
2.3.3.3 Mn e Mg.....	40
2.3.4 BM3: Balanço das estimativas de dissolução para Ca, Na e Al .....	41
2.3.5 Índices de intemperismo .....	42
2.4 Conclusões .....	44
REFERÊNCIAS.....	45
3 PRECIPITAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS DE Fe e Al APÓS APLICAÇÃO DE PÓ DE DIABÁSIO NO SOLO. ....	49
RESUMO.....	49
ABSTRACT.....	50
3.1 Introdução. ....	51
3.2 Material e Métodos. ....	52
3.2.1 Caracterização do pó de rocha .....	52
3.2.2 Caracterização da área experimental .....	53
3.2.3 O experimento.....	54
3.2.3.1 Caracterização do solo e manejo .....	54
3.2.3.2 Coleta de amostras . ....	56
3.2.4 Análise dos materiais. ....	56
3.2.4.1 Separação granulométrica. ....	56
3.2.4.2 Caracterização da distribuição granulométrica do pó de rocha. ....	57
3.2.4.3 Determinação dos elementos totais (ICP-OES). ....	57
3.2.4.4 Fracionamento do Fe e Al (DCB e OA) .....	58
3.2.4.4.1 Estimativa da contribuição do pó de rocha.....	58
3.2.4.4.2 Fator de normalização dos dados .....	60
3.2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV). ....	60
3.2.4.6 Análise estatística utilizada na análise de DCB e Oxalato .....	61
3.3 Resultados e discussão.....	61
3.3.1 Determinação dos elementos totais (ICP-OES) .....	61
3.3.2 DCB e AO .....	65
3.3.2.1 Valores não normalizados .....	65
3.3.2.2 Valores normalizados .....	74
3.3.2.3 MEV.....	77
3.4 Conclusões .....	78
REFERÊNCIAS.....	80
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83

## RESUMO

### **Dissolução e precipitação de minerais em um Latossolo após 5 anos de aplicação de pó de diabásio**

O uso de pó de rocha no solo é uma prática conhecida como rochagem e está regulamentada pela Legislação Federal, estabelecendo o uso de pó de rocha como insumos agrícolas, visto que ao serem aplicados no solo, proporcionam melhorias em suas propriedades. Porém, existem dificuldades como estabelecimento de doses e dos efeitos que acontecem no solo após sua aplicação. Com isso, é necessário entender a dinâmica de dissolução, pois o intemperismo de minerais silicatos são bem conhecidos, mas não bem quantificados, principalmente quando se trata de pó de rocha, onde as características são diferentes quando comparado ao intemperismo pedológico. Rochas ígneas apresentam um intemperismo complexo e heterogêneo, e apresentam minerais como feldspatos, e minerais máficos em sua constituição. Minerais estes que podem favorecer a dinâmica de elementos como Fe e Al, interferindo na precipitação de novas fases. O objetivo deste trabalho foi investigar a dissolução e precipitação de minerais após a aplicação de pó de diabásio no solo, considerando as seguintes hipóteses: (1) Ocorre dissolução de feldspato plagioclásio em 5 anos de experimento com aplicação de pó de diabásio em campo, (2) Após a aplicação de pó de rocha, ocorre precipitação de fases oxidicas com baixa cristalinidade, (3) A dinâmica de dissolução é diferente em cada tamanho de partícula. Para testar as hipóteses, foi utilizado um experimento de campo, iniciado em 2012 em uma fazenda comercial. Este trabalho foi dividido em dois capítulos, onde o capítulo 1 trata - se da estimativa e dinâmica de dissolução de plagioclásio em 5 anos, por meio de cálculos de balanço de massa e índices de intemperismo, utilizando a análise de ICP-MS e o elemento Na como índice. Os resultados obtidos mostram uma dissolução de 1165,3 kg de plagioclásio  $\text{há}^{-1}$  para dose de 19 Mg  $\text{há}^{-1}$ , para P1, e 932,87 kg de plagioclásio  $\text{há}^{-1}$  para P2. Os dados também sugerem que o intemperismo de feldspato contribuiu para liberação de Ca e Al. Para o capítulo 2, o objetivo foi estudar a precipitação de fases oxídicas com baixa cristalinidade recém formadas pela intemperização do pó de diabásio, utilizando análises de DCB (Ditionito- Citrato-Bicarbonato) e AO (Oxalato de amônio), onde os dados foram analisados comparando a contribuição do pó de rocha. Também foi realizada análise de ICP – OES e MEV (microscopia eletrônica de varredura). Os resultados mostraram que a distribuição do tamanho de partícula é muito importante na reatividade do solo, e os valores obtidos nas extrações para Fedcb foram maiores no controle, quando comparados ao pó de rocha. Já os valores de Aldcb, foram maiores no tratamento com pó de rocha, indicando que a dissolução de plagioclásio (fonte de Al). Houve precipitação de fases oxídicas de Fe e Al com baixa cristalinidade, com valores maiores para o elemento Al, e se concentraram na fração filler. Como para o elemento Al a preocupação é maior em função de sua capacidade de toxidez para as plantas, esse trabalho mostrou que o elemento apresenta grande potencial para precipitação de fases oxídicas com baixa cristalinidade, tornando-se indisponível.

Palavras-chave: Dissolução, Pó de diabásio, Plagioclásio, Fases oxídicas

## ABSTRACT

### **Dissolution and precipitation of minerals in an Oxisol 5 years after application of diabase powder**

The use of rock dust in the soil is a practice known as remineralization and is regulated by the Federal Legislation, establishing the use of rock dust as agricultural inputs, since when applied to the soil, they provide improvements in its properties. However, there are difficulties in establishing doses and the effects that happen on the soil after its application. Thus, it is necessary to understand the dissolution dynamics, as the weathering of silicate minerals are well known, but not well quantified, especially when it comes to rock dust, where the characteristics are different when compared to pedological weathering. Igneous rocks have a complex and heterogeneous weathering, and have minerals such as feldspars and mafic minerals in their constitution. These minerals can favor Fe and Al dynamics, interfering in the precipitation of new phases. The objective of this work was to investigate the dissolution and precipitation of minerals after the application of diabase powder in the soil, considering the following hypotheses: (1) Plagioclase feldspar dissolution occurs in 5 years of experiment with application of diabase powder in the field, (2) After rock powder application, there is precipitation of low crystallinity oxides, (3) The dissolution dynamics are different in each particle size. To test the hypotheses, a field experiment, started in 2012 on a commercial farm, was used. This work was divided into two chapters, where chapter 1 deals with the estimation and dynamics of plagioclase dissolution in 5 years, by means of mass balance calculations and weathering indexes, using the analysis of ICP-MS and sodium as index. The results obtained show a dissolution of 1165.3 kg of plagioclase  $\text{ha}^{-1}$  for a dose of 19  $\text{Mg ha}^{-1}$ , for P1, and 932.87 kg of plagioclase  $\text{ha}^{-1}$  for P2. The data also suggest that feldspar weathering contributed to the release of Ca and Al. For chapter 2, the objective was to study the precipitation of low crystallinity oxidic phases recently formed by the weathering of diabase powder, using DCB (Dithionite-Citrate-Bicarbonate) and AO (Ammonium Oxalate), where the data was analyzed comparing the contribution of rock dust. Analysis of ICP - OES and SEM (scanning electron microscopy) was also performed. The results showed that the particle size distribution is very important in soil reactivity, and the values obtained in the extractions for Fedcb were higher in the control, when compared to rock dust. Aldcb values, on the other hand, were higher in the treatment with rock dust, indicating that the dissolution of plagioclase (source of Al). There was precipitation of low crystallinity oxidic phases of Fe and Al, with higher values for Al, concentrated in the filler fraction. As for the element Al, the concern is greater due to its toxicity for plants, this work showed that the element has great potential for precipitation as oxidic phases with low crystallinity, becoming unavailable.

Keywords: Dissolution, Diabase powder, Plagioclase, Oxidic phases. L.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de pó de rocha no solo é uma prática conhecida como rochagem e está regulamentada pela Legislação Federal (BRASIL – Lei 12.890, 10 de Dezembro de 2013; BRASIL – Instrução normativa Nº 05, 10 de Março de 2016). Essa lei estabelece o uso de pó de rocha como insumos agrícolas, visto que esses materiais são constituídos por minerais ou rochas que sofreram apenas processo físico para a redução de seu tamanho, e que podem melhorar as propriedades físicas, químicas e/ ou biológicas, e podem ter um grande potencial como sequestro de carbono atmosférico (BEERLING et al., 2018), condicionador de solo (MELO et al., 2012) e liberação de elementos (MELO et al., 2012; SOUZA et al., 2017).

Porém, a eficiência agronômica e a melhoria das condições edáficas dependem de diversos fatores relacionados ao pó que é aplicado ao solo, ao ambiente e também ao manejo adotado (CARVALHO, 2012; MANNING et al., 2017). Estes fatores implicam em uma dificuldade na determinação de doses e dos efeitos que acontecem no solo após a aplicação do pó de rocha, principalmente em função da grande variabilidade dos materiais utilizados (WINIWARTER; BLUM, 2008).

Para minimizar as dúvidas e compreender a dinâmica destes pós de rocha, um fator necessário é compreender a dissolução, pois o intemperismo dos minerais silicatos são conhecidos, mas não são bem quantificados (WHITE AND BRANTLEY, 1995). Rochas ígneas, como descrito por (GILL, 2011), apresentam um intemperismo complexo e bem heterogêneo (WHITE et al., 2017), pois apresentam minerais que se intemperizam em taxas diferentes, e o intemperismo ocorre ao longo do grão (MIGÓN; THOMAS, 2002). Ainda nas rochas ígneas, básicas, encontram-se minerais feldspatos, pois os mesmos são os mais abundantes na crosta (BLUM e STILLINGS, 1995), e representam uma grande importância para o uso tecnológico do intemperismo.

Rochas básicas também são ricas em minerais máficos como, como piroxênios e anfibólios, que são ricos em Fe e Al. Nestas rochas, o conteúdo de  $Al_2O_3$  varia de 10 a 15% e de  $FeO+Fe_2O_3$  de 9 a 13% (MELFI et al, 1988; GILL, 2011). Durante o intemperismo, estes minerais produzem a precipitação de óxidos de Fe e Al em solos (KÄMPF, et al, 2000; RUIZ-AGUDO et al., 2012), e sua presença interfere na nutrição da planta (Fe e Al solúveis são potencialmente tóxicos para as plantas), na fixação de fósforo, na sorção de íons e na formação de complexos organo-minerais (KLEBER et al., 2015; SINGH et al., 2018).

No entanto, as taxas de intemperismo de minerais silicáticos observadas em laboratório apresentam-se em até cinco ordens de magnitude superiores às inferidas em campo (WHITE; BRANTLEY, 2003), (MOORE et al., 2012). Portanto, quantificar essas taxas de dissolução para pó de rocha, são importantes para entender como o pó de rocha se comporta no solo.

Dada a importância em compreender a dissolução do pó de rocha após sua aplicação no solo e a dinâmica do que acontece após sua dissolução em campo, é importante compreender melhor os mecanismos que podem estar envolvidos nestes resultados. Sendo assim, neste estudo, foram testadas as seguintes hipóteses: (1) Ocorre dissolução de feldspato plagioclásio em 5 anos de experimento com aplicação de pó de diabásio em campo, (2) Após a aplicação de pó de rocha, ocorre precipitação de fases oxidicas com baixa cristalinidade, (3) A dinâmica de dissolução é diferente em cada tamanho de partícula.

Para testá-las, foi utilizado um experimento de campo, iniciado em 2012 em uma fazenda comercial que foi interrompido devido à solicitação do proprietário para retorno da área ao processo produtivo em 2016. Um novo contato com o proprietário em 2019 revelou que algumas parcelas do experimento se encontravam intocadas. Com isso, uma oportunidade única de estudar a dinâmica do pó de rocha a campo foi apresentada. Sendo assim, este trabalho foi dividido em dois capítulos independentes, mas que estão de algum modo interligados. O capítulo 1 trata - se da estimativa e dinâmica de dissolução de plagioclásio em 5 anos, onde cálculos de balanço de massa foram realizados e índices de intemperismo foram calculados. Já o capítulo 2 tem como objetivo estudar a precipitação de fases oxidicas com baixa cristalinidade recém formadas pela intemperização do pó de diabásio, com ênfase na identificação, caracterização e quantificação de possíveis fases oxidicas.

## Referências

BEERLING, D. J.; LEAKE, J. R.; LONG, S. P.; SCHOLLES, J. D.; TON, J.; NELSON, P. N.; BIRD, M.; KANTZAS, E.; TAYLOR, L. L.; SARKAR, B.; KELLAND, M.; DELUCIA, E.; KANTOLA, I.; MÜLLER, C.; RAU, G. H.; HANSEN, J. Farming with crops and rocks to address global climate, food and soil security. **Nature Plants**, v. 4, p. 138–147. 2018.

- BLUM, A.E. STILLINGS, L.L. Feldspar dissolution kinetics. Cap 4. **In:** WHITE, S.L. BRANTLEY (Eds.), Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals, Mineral. Soc. Am., Rev. Mineral., Vol. 31 (1995).
- BRASIL. Instrução Normativa nº 5, 10 de Março de 2016. Estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos pós de rocha e substratos para plantas, destinados à agricultura. Diário Oficial da União, Brasília – DF. Seção 1 – 14 de Mar. De 2016. Nº 49, p.10.
- BRASIL. Lei nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os pós de rochas como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília – DF. Seção 1 – 11 de Dez. de 2013, 1p. (Publicação Original).
- CARVALHO, A.M. Rochagem e suas interações no ambiente solo: contribuições para aplicação em agroecossistemas sob manejo agroecológico. **Tese de Doutorado** – Universidade Federal de Viçosa. 129p. 2012
- GILL, Robin. Igneous rocks and processes: a practical guide. John Wiley & Sons, 2011.
- KÄMPF, N. SCHEINOST, A. C.; SCHULZE, D. G. Oxide minerals. **Handbook of soil science**, p. 125-168, 2000.
- KLEBER, M.; EUSTERHUES, K.; KEILUWEIT, M.; MIKUTTA, C.; MIKUTTA, R.; NICO, P. S. Mineral-Organic Associations: Formation, Properties, and Relevance in Soil Environments. **Advances in Agronomy**, v. 130, p. 1–140, 1 jan. 2015.
- MANNING, D. A. C., BAPTISTA, J., LIMON, M.S., BRANDT, K. Testing the ability of plants to access potassium from framework silicate minerals. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 476–481, 1 jan. 2017.
- MELFI, A. J.; PICCIRILLO, E. M.; NARDY, A. J. R. Geological and magmatic aspects of the Parana basin - an introduction. **Mesozoic Flood Volcanism of the Parana Basin**, 1988.
- MELO, V.F., UCHÔA, S.C.P., DIAS, F.O., BARBOSA, G.F. Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima. **Acta Amazonica**. 42, 471-476. 2012.
- MIGÓN, P.; THOMAS, M. F. Grus weathering mantles - Problems of interpretation. **Catena**, v. 49, n. 1–2, p. 5–24, 31 ago. 2002.

- MOORE, J.; LICHTNER, P. C.; WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. Using a reactive transport model to elucidate differences between laboratory and field dissolution rates in regolith. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 93, p. 235–261, 15 set. 2012.
- SINGH, M.; SARKAR, B.; SARKAR, S.; CHURCHMAN, J.; BOLAN, N.; MANDAL, S.; MENON, M.; PURAKAYASTHA, T. J.; BEERLING, D. J. Stabilization of Soil Organic Carbon as Influenced by Clay Mineralogy. 1. ed. [s.l.] **Elsevier Inc.**, 2018. v. 148
- SOUZA, F.N.S., Oliveira, C.G. de Martins, E. de S., Alves, J. M. Efeito condicionador e nutricional de um remineralizador de solo obtido de resíduos de mineração. **Revista Agri - Environmental Sciences**. 3, 1-13. 2017.
- RUIZ-AGUDO, E.; PUTNIS, C. V.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; PUTNIS, A. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. **Geology**, v. 40, n. 10, p. 947–950, 1 out. 2012.
- WHITE, A. F., BRANTLEY, A.L. Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Reviews in mineralogy. **Mineralogical Society of America**, Washington, DC v. 31, 584 p. 1995.
- WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. The effect of time on the weathering of silicate minerals: Why do weathering rates differ in the laboratory and field? **Chemical Geology**, v. 202, n. 3–4, p. 479–506, dez. 2003.
- WHITE, A. F.; SCHULZ, M. S.; LAWRENCE, C. R.; VIVIT, D. V.; STONESTROM, D. A. Long-term flow-through column experiments and their relevance to natural granitoid weathering rates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 202, p. 190–214, 1 abr. 2017.
- WINIWARTER, V.; BLUM, W. E. H. From marl to rock powder: On the history of soil fertility management by rock materials. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, p. 316–324. 2008.



## 2 BDISSOLUÇÃO DE PLAGIOCLÁSIO APÓS ANOS DE INTEMPERISMO NO SOLO A CAMPO

### RESUMO

Apesar de ser uma prática com utilização crescente, a aplicação de pó de rocha moída ao solo deve ser acompanhada do entendimento científico dos mecanismos desencadeados no solo. Assim, compreender a dinâmica de dissolução dos minerais é importante para o planejamento do manejo a ser empregado. O principal obstáculo para isto é que as taxas de dissolução dos minerais presentes nos materiais, simuladas em laboratório, podem ser dezenas de vezes mais rápidas que aquelas estimadas em campo. Neste trabalho, foi utilizado o balanço de massa associado a fórmula estrutural de 2 plagioclásios identificados no diabásio presentes nos materiais sill de Limeira-SP para realizar uma estimativa conservadora da dissolução do plagioclásio em um experimento de campo em Pirassununga-SP, com duração de 61 meses (5 anos e 1 mês, 2013-2019), realizado em Latossolo Vermelho-Amarelo de textura franco argilo arenosa. Juntamente com o balanço de massa, utilizaram-se também índices de intemperismo CIA, CIW e PIA, que são baseados no intemperismo de feldspatos. A dose de 19 Mg ha<sup>-1</sup> de diabásio foi aplicada na superfície do solo cultivado com milho, manejado com plantio direto. Por isto, o volume de controle do balanço de massa constituiu-se na camada 0 - 0.01 m de profundidade, cujas amostras foram analisadas em ICP-MS. Com isso, 3 balanços de massa foram realizados, sendo eles: BM1: estimativa de dissolução de plagioclásio, BM2: dinâmica da dissolução de plagioclásio ao longo de 6 anos e BM3: estimativas de dissolução para Ca, Na e Al. A estimativa de dissolução de plagioclásio para a fórmula estrutural do plagioclásio 1 (P1) foi de 1165,3 kg de plagioclásio ha<sup>-1</sup> em 51 meses, quantidade equivalente a 16% da massa total inicial de plagioclásios contida em 19 Mg de rocha. Já para a fórmula estrutural do plagioclásio 2 (P2), a dissolução foi de 932,87 kg de plagioclásio ha<sup>-1</sup>, isto é, 13% da massa inicial de plagioclásio. Os índices CIA, CIW e PIA mostram que o pó de rocha após 5 anos em campo favorece a dissolução de minerais como plagioclásios, fornecendo elementos que podem ser lixiviados ou constituintes na precipitação de novas fases mineralógicas, e também nutrientes de plantas. Esses valores podem ser alterados pela presença de piroxênios e anfibólios existentes. A maior variação encontrada nos teores destes índices indica maior intemperização após 61 meses de aplicação do pó de rocha, com alteração significativa a partir de 11 meses.

Palavras-chave: Balanço de massa, Feldspato, Pó de rocha

## ABSTRACT

Despite being a practice with increasing use, the application of ground rock powder to the soil must be accompanied by a scientific understanding of the mechanisms triggered in the soil. Thus, understanding the dynamics of mineral dissolution is important for planning the management to be employed. The main obstacle to this is that simulated dissolution rates in the laboratory can be dozens of times faster than those estimated in the field. In this work, the mass balance associated with the structural formula of 2 plagioclases determined in Limeira-SP diabase sill was used to perform a conservative estimate of the plagioclase dissolution in an experimental field in Pirassununga-SP, lasting 61 months (5 years and 1 month, 2013-2019), in Red-Yellow Latosol with a sandy loam texture. Along with the mass balance, CIA, CIW and PIA weathering indexes were also used, which are based on the weathering of feldspars. A dose of 19 Mg ha<sup>-1</sup> of diabásio foi aplicada na superfície do solo cultivado com milho, manejado com plantio direto. For this reason, the control volume of the mass balance was established in layer 0 - 0.01 m of depth, whose samples were analyzed in ICP-MS. With this, 3 mass balances were made, namely: BM1: plagioclase dissolution estimate, BM2: plagioclase dissolution dynamics over 6 years and BM3: dissolution estimates for Ca, Na and Al. The estimate plagioclase dissolution for the structural formula of plagioclase 1 (P1) was 1165.3 kg of plagioclase ha<sup>-1</sup> in 51 months, an amount equivalent to 16% of the initial total mass of plagioclases contained in 19 Mg of rock. For the structural formula of plagioclase 2 (P2), the dissolution was 932.87 kg of plagioclase ha<sup>-1</sup>, that is, 13% of the initial mass of plagioclase. The CIA, CIW and PIA indices show that rock dust after 5 years in the field favors the dissolution of minerals such as plagioclase feldspars, providing elements that can be leached or used in the formation of new mineral phases. These values can be changed by the presence of existing pyroxenes and amphiboles. The greatest variation found in the contents of these indexes indicates greater weathering after 61 months of application of the rock powder, showing increasing values after 11 months.

Keywords: Mass balance, Feldspar, Rock powder

## 2.1.INTRODUÇÃO

O intemperismo químico das rochas tem grande influência sobre ciclagem de elementos na crosta, concentrações de elementos no ciclo hidrológico, no clima global em escala de tempo geológica (WHITE et al., 2003) e na disponibilidade de nutrientes inorgânicos nos solos (FEDERER et al., 1989). A utilização de pó de rocha aplicado ao solo pode colaborar para suprir algumas demandas como o esgotamento de fontes minerais de K para produção agropecuária (MANNING, 2015), na contribuição de elementos no solo (MELO et al., 2012; SOUZA et al., 2017) e como uma tecnologia para mitigação de carbono atmosférico (STREFLER et al., 2018; BEERLING et al., 2018). O potencial de rochas silicáticas para o consumo de carbono atmosférico através do intemperismo acelerado depende, em parte, das características químicas e físicas das rochas utilizadas.

Os feldspatos são os minerais mais abundantes na crosta terrestre (BLUM et al., 1995), e estão presentes em rochas ígneas básicas. Portanto, o estudo da dissolução de feldspatos no solo é central para o uso tecnológico do intemperismo. No entanto, as taxas de intemperismo de minerais silicatos observadas em laboratório apresentam-se em até cinco ordens de magnitude superiores àquelas inferidas em campo (WHITE et al., 2003; MOORE et al., 2012). Quantificar essas taxas de dissolução para pó de rocha, que possuem área superficial bem maior que as rochas em condição natural, deve levar em conta fatores relevantes como: tamanho de partícula, clima do entorno, intensa atividade biológica e presença de coloides e tamponamento químico (EVANS, 1965; BEHRENS et al., 2015; RUIZ-AGUDO et al., 2016).

Com isso, estudos de dissolução de pó de rocha em campo são escassos, principalmente estudos voltados para intemperismo de diabásio, mas são importantes para o entendimento da mobilidade dos elementos, visando estimar os produtos residuais dos minerais primários e os produtos secundários do intemperismo (HAUSRATH et al., 2011). Para isso, utilizar um elemento que apresenta grande mobilidade pode ser um indicativo de como o intemperismo dos minerais aplicados no solo após adição do pó de rocha ocorrem. Sendo assim, o Na é um candidato com alto potencial, pois está presente preferencialmente na estrutura da albita, apresentando alta mobilidade (DIXON, 1989), e fazendo assim uma inferência direta de como ocorre o processo de intemperismo deste mineral.

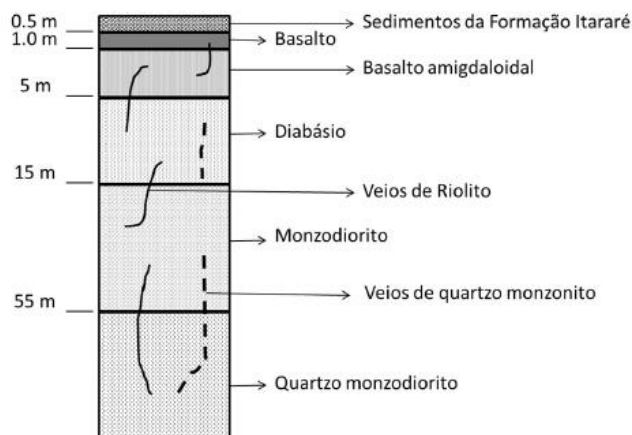
Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é estimar a quantidade e inferir a dinâmica de dissolução de plagioclásios ao longo de 61 meses (5 anos e 1 mês) de permanência na

superfície do solo, sob manejo em sistema de plantio direto em um solo agrícola durante os anos de experimento em campo, com cultivo de milho, e estimar o quanto foi dissolvido do mesmo mineral após aplicação de  $19 \text{ Mg ha}^{-1}$  de basalto por meio de técnicas de balanço de massa e concentração, a partir da análise de ICP-MS, com ênfase no elemento Na. Ainda foi possível verificar a dinâmica de liberação de Ca e Al (elementos importantes na fórmula estrutural de um feldspato). Índices geoquímicos (CIA, CIW, PIA) também foram utilizados para avaliar a intensidade de intemperismo que ocorre após 61 meses em um pó de rocha originário de diabásio.

## 2.2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.2.1. Caracterização da área fonte

O pó de rocha utilizado foi coletado no sill de Limeira (SP), nas margens da rodovia Anhanguera, km 140 ( $22^{\circ}36'31.2'' \text{ S}$ ;  $47^{\circ}21'45.7'' \text{ W}$ ), após britagem, moagem e peneiramento. A estrutura do sill é resultado de uma complexa diferenciação magmática (FARIA, 2008), e está intrudido sob uma camada de 0.5 m de arenitos do subgrupo Itararé (Figura 1). Internamente, a coluna petrográfica constitui-se de 1 a 2 m de basalto seguido por diabásio. Há presença de basalto amigdaloidal e diabásio oclar até aproximadamente 5 m de profundidade e a partir de 15 m encontra-se monzodiorito (rocha mais ácida e textura mais grossa que as anteriores). A partir de 55 m de profundidade predomina o quartzo-monzodiorito. Disseminados por toda a estrutura, ocorrem veios de riolito, quartzo monzonito e hidrotermais.



**Figura 1.** Estrutura do sill de Limeira, baseado em (FARIA, 2008).

No momento da coleta do pó, a região do sill que estava sendo explorada era a de ocorrência do diabásio, por isto sua mineralogia apresenta o predomínio de piroxênios, plagioclásios e anfibólios e, como minerais acessórios presentes em até 15% da massa da rocha, encontram-se cristais de magnetita, ilmenita, pirita e esfarelita (Tabela 1).

**Tabela 1.** Mineralogia das rochas presentes no sill. Adaptado de (FARIA, 2008).

<b>Rocha</b>	<b>Características principais</b>
<b>Basalto</b>	Plagioclásio, clinopiroxênio (augita). Opacos (até 15% da rocha: magnetita, ilmenita, pirita e esfarelita). Apatita ocorre como mineral acessório.
<b>Diabásio</b>	Plagioclásio, augita e minerais opacos. Textura mais grosseira que o basalto devido à cristalização mais lenta do magma. Presença de ilmenita, um filossilicato amarelo não identificado e apatita.
<b>Monzodiorito</b>	Apresenta granulação média a grosseira e presença de plagioclásio, clinopiroxênio (augita e pigeonita), minerais opacos e intercrescimento de quartzo, feldspato alcalino e minerais acessórios.
<b>Quartzo Monzodiorito</b>	Possui textura mais grosseira que o quartzo monzodiorito. Possui plagioclásio e predomínio de augita e minerais opacos.

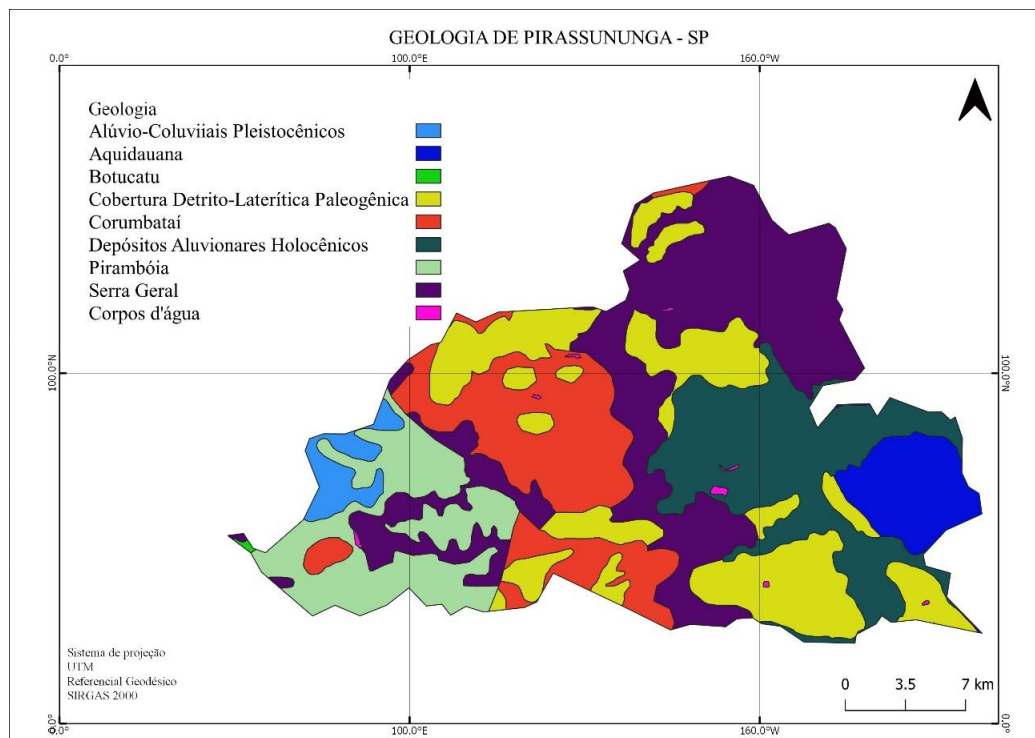
De acordo com FARIA (2008) os piroxênios nestes basaltos e diabásios são augitas em sua totalidade, como esperado nestas rochas (GILL, 2011). Os cristais de augita no diabásio são mais ricos em ferro e pobres em cálcio em relação aqueles existentes nos basaltos. No monzodiorito existem dois tipos de piroxênios, a augita (rica em cálcio) e a pigeonita (pobre em cálcio), e apresentam diferenças na morfologia de seus cristais. No quartzo monzodiorito, a pigeonita ocorre em menor quantidade.

Os plagioclásios têm composição entre oligoclásio e labradorita. Nas bordas dos plagioclásios pode ocorrer feldspatos alcalinos, desde albita até sanidina. Porém, de modo geral, o feldspato predominante apresenta composição entre labradorita e andesina. Já no monzodiorito tem-se a presença de augitas e pigeonitas, e no quartzo monzodiorito a pigeonita ocorre em menor quantidade. Nos anfibólios presentes, a ferrohornblenda predomina em quase todas as rochas do sill.

### 2.2.2 Caracterização da área experimental

O experimento se localizou em 21°58'53,6''S e 47°22'41,2''W, no município de Pirassununga-SP. A área está contida na Depressão Periférica da zona da bacia do rio Mogi – Guaçu, porção nordeste da Bacia do Paraná, apresentando relevo com vales amplos e profundos, associados a rochas do Permo-Carbonífero ao Quaternário, de acordo com a Figura 2. As rochas da região são compostas por sedimentos cenozóicos da Formação Piraçununga, rochas sedimentares da Formação Corumbataí e rochas do Supergrupo Tubarão (grupo Tatuí e Itararé). Na maior parte da área, ocorrem sedimentos cenozoicos, além de corpos intrusivos de diabásios associados à Formação Serra Geral. De acordo com essas características, é comum encontrar solos muito intemperizados e que apresentam fertilidade química baixa, como Latossolo Vermelho e Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico de textura média a argilosa, formados a partir de sedimentos oriundos da Formação Piraçununga.

O clima é tropical sazonal, do tipo “Cwa” segundo classificação de Köppen (KÖPPEN, 1948), com verão quente e chuvoso e inverno seco (ALVARES et al., 2013). A pluviosidade no mês mais seco pode chegar a 26,9 mm (julho) e no mês mais chuvoso 247,2 mm (janeiro). A temperatura média anual é de 22°C, com média de 30,8°C em fevereiro e 10,6°C em julho. Porém, vale ressaltar que no período de 2013/2014, houve uma seca atípica que atingiu o Estado de São Paulo, inclusive a região de Pirassununga-SP.



**Figura 2.** Geologia da região de Pirassununga – SP.

## 2.2.3 O experimento

### 2.2.3.1 Caracterização do solo e manejo

A área experimental foi anteriormente cultivada com maracujá (*Passiflora edulis* S), e a partir de 2009, com milho (*Zea mays* L) em sistema de plantio direto.

Houve um primeiro experimento implantado em 06 de outubro de 2012, com aplicação de 4 Mg ha<sup>-1</sup> de pó de rocha. O ano de 2012 foi o terceiro ano de cultivo de milho na área, mas foi o primeiro cultivo com aplicação de pó de rocha. Em 27 de dezembro de 2012, foi semeado o híbrido AG7098 PRÓ 2, e colhido em maio de 2013. A área ficou em pousio até novembro de 2013.

Após este período um novo experimento foi realizado nas mesmas parcelas do primeiro experimento. Em 19 de dezembro de 2013 ocorreu a aplicação de mais 15 Mg ha<sup>-1</sup> de pó de diabásio nas mesmas parcelas que receberam 4 Mg ha<sup>-1</sup>, totalizando 19 Mg ha<sup>-1</sup>. Em 20 de dezembro de 2013 ocorreu a semeadura da variedade DKB 310 VTPro2 (Dekalb) de milho. A aplicação de fertilizante NPK (20-05-19) ocorreu 7 dias depois da aplicação do pó de rocha, após a emergência das plântulas, em uma dose de 380 kg ha<sup>-1</sup>. Após o termino do ciclo do milho, a área foi cultivada com aveia preta (*Avena strigosa* S.) para cobertura verde, sem aplicação de insumos (29 de maio de 2014). Após o ciclo da aveia, a área permaneceu em pousio até 06 de dezembro quando houve um novo plantio de milho (híbrido DKB VTPro2), com adubação formulada no plantio (08-24-12) em uma dose de 350 kg ha<sup>-1</sup>. Essa cultura foi mantida até o início de 2020.

O solo da região do experimento foi classificado como LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO distrófico típico (EMBRAPA, 2018), de textura franco argilo arenosa, baseado na descrição morfológica (LEMOS et al., 2005) e análises químicas e físicas (Tabela 2, com base em (SILVA et al, 2017). Na World Reference Base (WRB), o solo é um Ferralsol Haplic (Aric) (WRB, 2015). As análises químicas foram determinadas de acordo com a metodologia do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC, 2009). Os valores de pH foram determinados em água e KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Os teores de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> trocáveis e P disponível foram obtidos com a resina trocadora de íons, sendo o P determinado por espectroscopia e o Na e K por fotometria de emissão de chama. A acidez trocável (Al<sup>3+</sup> e H<sup>+</sup>) foi obtida com o extrator acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> (pH de 7,0), e a determinação dos teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> com uso do extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Esses valores estão representados na Tabela 2

**Tabela 2.** Análises químicas do perfil do solo no local do experimento (SILVA et al, 2017).

Horiz.	Prof.	pH		Ca	Mg	Al	H+Al	Na	K	P	SB	CTC	V%	m%
		H2O	KCl											
						-----cmolc kg-1-----								
						mg kg-1								
Perfil Pirassununga														
Ap	0-10	6,7	7	26	14	<0,1	31	<0,3	6,5	18	46,5	77,5	60	0
BA	10-30	5,5	5,1	<1	1	6	32	<0,3	1,3	8	3,3	35,3	9	65
Bw1	30-80	5,5	5,1	<1	1	2	27	<0,3	0,3	<1,6	2,3	29,3	8	47
Bw2	80-135	5,5	5,1	<1	<0,1	1	21	<0,3	0,1	<1,6	0,1	21,1	0	91
Bw3	135-175	5,3	5,2	<1	<0,1	1	19	<0,3	0,1	<1,6	0,1	19,1	1	91
Bw4	175-200+	5,4	5,6	<1	<0,1	<0,1	12	<0,3	0,1	<1,6	0,1	12,1	1	0

Os tratamentos utilizados no presente estudo foram:

- Tratamento C: controle;
- Tratamento R: 4+15 Mg ha<sup>-1</sup> (4 Mg ha<sup>-1</sup> aplicadas em 06 de outubro de 2012 e 15 Mg ha<sup>-1</sup> aplicadas em 19 de dezembro de 2013).



O experimento foi encerrado em 2016 (SILVA et al., 2017), por solicitação dos proprietários da fazenda. Ao longo deste período, coletas de amostras no volume de controle foram realizadas após 3, 4, 7, 10, 11, e 16 meses, contados a partir de 19 de dezembro de 2013. Quando pertinente, estas coletas são indicadas como subscritos dos respectivos tratamentos, por exemplo, C<sub>3</sub>, amostras coletadas aos 3 meses, nas parcelas do tratamento controle, R<sub>10</sub>, amostras coletadas aos 10 meses, nas parcelas do tratamento com pó de rocha, e assim por diante.

Em 21 de janeiro de 2019, um novo contato com os proprietários revelou que parte da área experimental não havia sido comprometida. Em uma nova visita à propriedade, verificamos que duas parcelas do tratamento C e duas parcelas do tratamento R, ainda permaneciam com o mesmo manejo e cultivo com milho, e foram coletadas utilizando a mesma metodologia anterior. Esta nova coleta representou a oportunidade de estudo de pó de rocha após 5 anos e 1 mês desde a aplicação em campo, sendo representada por C<sub>61</sub> e R<sub>61</sub>.

A amostra de solo íntegra também foi submetida à análise de difração de raios-X (DRX), onde a amostra utilizada foi a fração filler, em montagem em pó. O difratograma foi obtido no Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer Rigaku, operando em 30 Kv, corrente de 20 mA e radiação CuK $\alpha$  em um intervalo de 8 a 68° 2 $\theta$ . Em seguida, a identificação dos minerais presentes na amostra foi baseada no espaçamento interplanar (d) e comportamento dos picos de difração observados no software Match! (PUTZ, 2016), utilizando como referência (CHEN, 1977).

#### ***2.2.3.2 Coleta de amostras em campo***

Em campo, fez-se a limpeza do material orgânico com a ajuda de uma pá, sendo caracterizado como uma raspagem e em seguida procedeu-se a coleta de amostras de solo à profundidade aproximada de 0,01 m (1cm), como mostrado na figura 3.



**Figura 3.** Metodologia empregada para a coleta de solo de 0,01m em campo, com a utilização de uma pá.

## **2.2.4 Análise dos materiais**

### ***2.2.4.1 Separação granulométrica***

As frações granulométricas foram separadas por via seca por peneiramento em um vibrador mecânico, a 5000 Hz por 10 minutos, com o seguinte conjunto de peneiras: Cascalho (> 2.0 mm), areia muito grossa (2,0 a 1,0 mm), areia grossa (1,0 a 0,50 mm), areia média (0,50 a 0,25 mm), areia fina (0,25 a 0,125 mm), areia muito fina (0,125 a 0,053 mm) e silte+argila (filler <0,053mm). Filler é a denominação, no vocabulário minerário, para as partículas menores que 0,053 mm (silte + argila).

### ***2.2.4.2 Determinação dos elementos totais***

Alíquotas de 0,25 g das amostras íntegras foram digeridas com mistura de ácido perclórico, nítrico e fluorídrico, e seu resíduo lixiviado com ácido clorídrico. Os elementos químicos na solução final foram determinados por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Neste trabalho são consideradas as concentrações

dos seguintes elementos: Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti e Zr. A perda por ignição (LOI) foi determinada por aquecimento a 1050°C.

As amostras foram enviadas para análise em diferentes tempos, fazendo parte de lotes variados. Porém, houve repetições de material padrão GBM303-4, GBM908-10, OGGeo08 e 3 brancos. As amostras brancas foram todas abaixo do limite de detecção para os elementos abordados neste trabalho.

## 2.2.5 Cálculos

### 2.2.5.1. Correção dos valores pela LOI

Os valores de elementos totais obtidos pela análise de ICP-MS foram corrigidos pelos valores da LOI de suas respectivas amostras de acordo com (GILL, 2011) (equação 2):

$$LOIf = \frac{(100+LOIam)}{100} \text{ (eq. 2)}$$

Onde:

LOIf: Fator de correção;

LOIam: LOI determinada na amostra.

### 2.2.5.2. Normalização pelo Zr

Observamos uma grande flutuação nos valores dos elementos totais ao longo das amostragens. Inferimos que estas flutuações podem ter ocorrido, pelo menos em parte, devido à movimentação dos grãos de pó de rocha na superfície do solo ao longo dos 61 meses, devido às operações de plantio e escarificação (como a área é manejada no sistema plantio direto, não houve aração nem gradeação), resultando em quantidades variáveis de grãos de pó de rocha nas amostras. Visando minimizar esta flutuação, os valores dos elementos totais foram normalizados pelo teor de Zr. Este elemento é bastante utilizado como índice na literatura pedológica para cálculos de balanço de massa em perfis de regolito (BRIMHALL et al., 1991). O valor inicial do teor de Zr não estava disponível, devido à divisão na aplicação das doses (aplicação de 4 Mg ha<sup>-1</sup> em 06 de outubro de 2012, e a aplicação de 15 Mg ha<sup>-1</sup> em 19 de dezembro de 2013). Assim, o valor de Zr nativo do solo (i.e., sem aplicação de pó de rocha) foi

estimado a partir da média dos teores de Zr nas amostras do tratamento C nas coletas ao longo do tempo e, à esse resultado, foi somada a estimativa da contribuição de Zr pela aplicação de 19 Mg ha<sup>-1</sup> de pó de rocha em 0,01 m de profundidade (volume de controle, ver Balanço de Massa a seguir).

Assim, foram calculados os fatores de normalização F1, para correção dos valores nas amostras do tratamento C (equação 3) e F2, para correção dos valores nas amostras do tratamento R (equação 4):

$$F1 = (\bar{X}_{Zrcon} / Zr_{amcon}) \text{ (eq. 3)}$$

Onde:

F1: Fator de normalização para amostra controle;

$\bar{X}_{Zrcon}$ : Média dos teores de Zr nas amostras controle;

$Zr_{amcon}$ : Teor de Zr na amostra controle

$$F2 = Zr_i / Zr_{R=+} \text{ (eq. 4)}$$

Onde:

F2: Fator de normalização para amostras do tratamento R;

$Zr_i$ : Valor do Zr inicial da amostra com aplicação de rocha, sendo calculado por:  $(\bar{X}_{Zrcon} + 0,00467)$ , onde  $\bar{X}_{Zrcon}$  é a média dos Zr nas amostras controle, e o valor 0,00467 é a estimativa da quantidade de Zr adicionada ao volume de controle pela aplicação de 19 Mg ha<sup>-1</sup> de pó de rocha;

$Zr_R$ : Teor de Zr na amostra do tratamento R.

Cada evento de amostragem gera um fator de normalização (F1 para o tratamento C e F2 para o tratamento R). Após a obtenção destes fatores, o teor de todos os elementos totais foi normalizado.

### 2.2.5.3. Balanços de massa

O cálculo dos balanços de massa foi realizado com base na equação geral (equação 5):

$$BM = (Tx_A - Cx_A) - (Tx_B - Cx_B) \text{ (eq. 5)}$$

Onde:

BM: Balanço de massa;

$T_{XA}$ : Teor total normalizado do elemento químico “x” na amostra do tratamento R na coleta “A”

$C_{XA}$ : Teor total normalizado do elemento químico “x” na amostra do tratamento C na coleta “A”

$T_{XB}$ : Teor total normalizado do elemento químico “x” na amostra do tratamento R na coleta “B”

$C_{XB}$ : Teor total normalizado do elemento químico “x” na amostra do tratamento C na coleta “B”.

Sendo número de meses da coleta A > número de meses da coleta B

Foram realizados 3 balanços de massa, variando o número de monitoramentos e os intervalos de tempo considerados, em função do objetivo. A lógica dos balanços foi procurar isolar e quantificar os valores dos teores de elementos no pó de rocha, subtraindo os valores dos elementos devido ao solo. Todos os valores foram normalizados pelo Zr antes do cálculo dos balanços de massa.

Como pode ser inferido na eq. 5, valores negativos de BM implicam que houve saída de massa do elemento do volume de controle, e valores positivos, que houve concentração residual do elemento, já que nenhuma entrada de massa foi considerada (deposição atmosférica, aporte de material vegetal, etc.).

#### **2.2.5.3.1. Balanço de massa 1 (BM1): estimativa da dissolução do plagioclásio.**

O balanço de massa 1 (BM1) estimou a massa de dissolução do plagioclásio após 61 meses de permanência do pó de rocha em campo. Para esta estimativa, foram assumidos os seguintes pressupostos:

- 1- Os únicos minerais do pó de rocha que apresentam sódio (Na) em sua composição são os plagioclásios;
- 2- Os plagioclásios foram considerados homogêneos quanto à composição química dos cristais. Foram considerados dois cenários, cada um com uma das fórmulas estruturais estimadas por (FARIA, 2008), denominadas P1 e P2 (ver à frente), para representar os plagioclásios dissolvidos.

- 3- Nas amostras do tratamento C, controle (solo sem pó de rocha), o teor de Na total apresentou-se abaixo do limite de detecção (<0,01%) do ICP-MS. Para manter o balanço conservador (da perspectiva do intemperismo), isto é, assumir que a dissolução foi mínima, consideramos o valor de Na como sendo imediatamente inferior ao limite de detecção, isto é, 0,09 g kg<sup>-1</sup>;
- 4- A dissolução de plagioclásio foi considerada como congruente para viabilização dos cálculos;
- 5- Todo Na dissolvido a partir do plagioclásio foi exportado do volume de controle (isto é, não houve precipitação em uma nova fase sólida ou adsorção nas superfícies de troca).

Estes pressupostos são necessários para viabilizar as estimativas com os dados disponíveis, ou simplificação dos cálculos.

As fórmulas estruturais dos plagioclásios foram obtidas do trabalho de (FARIA, 2008), levando em conta 20 cátions e 32 oxigênios, estimadas durante seu estudo da diferenciação magmática do sill de Limeira:

Plagioclásio 1, (P1):  $\text{Si}_{10.07}\text{Al}_{5.82}\text{Fe}_{0.08}\text{Ti}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{1.96}\text{Na}_{1.84}\text{K}_{0.09}$

Plagioclásio 2, (P2):  $\text{Si}_{10.46}\text{Al}_{5.50}\text{Fe}_{0.05}\text{Ti}_{0.00}\text{Mn}_{0.00}\text{Mg}_{0.00}\text{Ca}_{1.53}\text{Na}_{2.29}\text{K}_{0.15}$

Para o BM1, a equação 5 foi utilizada com A = 61 meses e B = 3 meses.

A massa molecular (com base em 20 cátions e 32 oxigênios) dos plagioclásios é de 1083,32 g mol<sup>-1</sup> para o P1 e 1077,09 g mol<sup>-1</sup> para o P2. Nestas, o Na contribui com 42,389 g mol<sup>-1</sup> para o P1 e 52,65 g mol<sup>-1</sup> para o P2.

#### **2.2.5.3.2. Balanço de massa 2 (BM2): Dinâmica de dissolução de plagioclásio ao longo de 5 anos.**

O BM2 utiliza a equação 5 para estimar a quantidade de plagioclásio dissolvida aos 3, 4, 7, 10, 11, 16 e 61 meses. No BM2, os pares A, B (número de meses no momento da coleta após o início do experimento) foram 4,3; 7,4; 10,7; 11,10; 16,11 e 61,16 (A>B).

### 2.2.5.3.3. Balanço de massa 3 (BM3): Balanço das estimativas de dissolução para Ca, Na e Al

No BM3, estimou-se a quantidade de Al e Ca dissolvida assumindo uma dissolução congruente de plagioclásio. O cálculo se baseia na quantidade de Na obtida por meio da equação 5 e as fórmulas estruturais dos plagioclásios P1 e P2, através da equação 6:

$$Exd = \frac{Exf * Nad}{Naf} \quad (eq. 6)$$

Onde:

Exd: Quantidade dissolvida do elemento “x”;

Exf: Quantidade do elemento “x” na fórmula do plagioclásio;

Nad: Quantidade de Na dissolvida (baseada no BM2);

Naf: Quantidade de Na na fórmula do plagioclásio.

### 2.2.6. Índices de intemperismo

Três índices de intemperismo de rochas propostos na literatura, baseados da dissolução de feldspatos, foram aplicados. Com isso, os cálculos dos índices CIA, CIW e PIA foram efetuados nos dados originais (apenas corrigidos pela LOI) (eq. 2) e em dados normalizados pelo elemento índice Zr (eq. 3 e 4). Os cálculos foram realizados a partir das seguintes equações:

- Índice de alteração química (CIA) (NESBITT et al., 1982)

$$CIA = 100 * \left( \frac{Al2O3}{Al2O3 + CaO + Na2O + K2O} \right) \quad (eq. 7)$$

- Índice de Intemperização Química (CIW) (HARNOIS, 1988)

$$CIW = 100 * \frac{(Al2O3)}{(Al2O3 + CaO + Na2O)} \quad (eq. 8)$$

-Índice de alteração de plagioclásios (PIA) (FEDO et al., 1995)

$$PIA = 100 * \frac{(Al_2O_3 - K_2O)}{(Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)} \text{ (eq. 9)}$$

Consideramos que as estimativas de dissolução dos plagioclásios apresentadas aqui são conservadoras, isto é, estimam para menos, o valor real, porque:

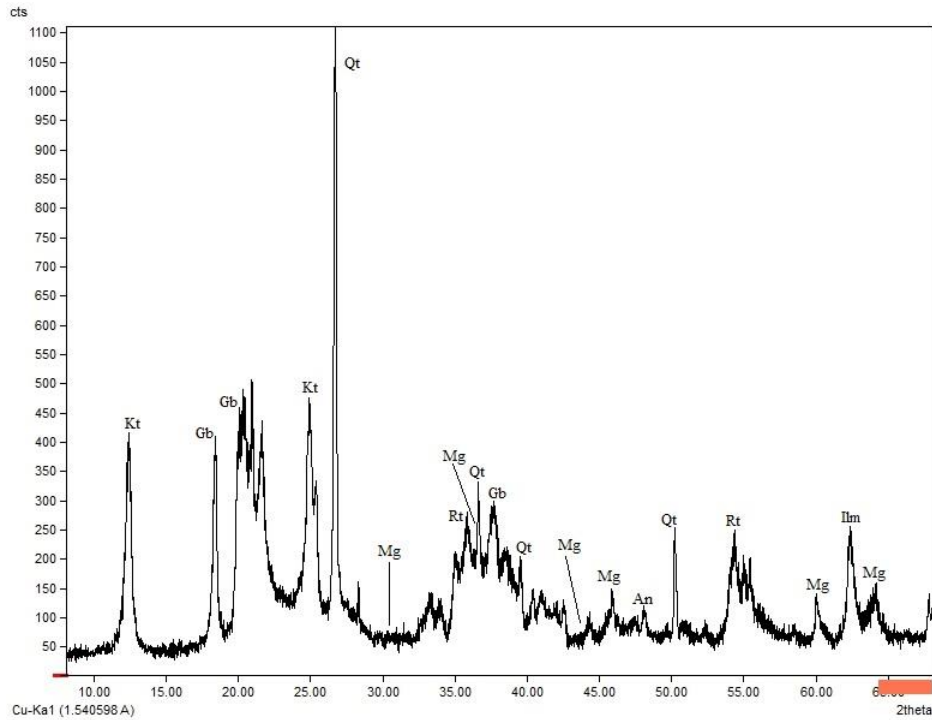
1. A dissolução dos 4 Mg ha<sup>-1</sup> no primeiro não foi contabilizada;
2. O teor de Na no solo foi menor que o limite de detecção do ICP-MS. Foi considerado, assim, que o teor esteve imediatamente abaixo no limite de detecção (0,01%), e não zero.
3. Os elementos liberados pela dissolução do plagioclásio mas que não saíram do volume de controle (por exemplo, a massa de elementos imobilizada no microbioma da camada, adsorvida nos coloides etc.) são contabilizados como não dissolvidos.

### **2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O solo apresenta uma textura franco argilo arenosa, com um pH em água de 5,5 e em KCl de 5,1, e apresentou uma CTC de 29,3 cmol<sub>c</sub> Kg<sup>-1</sup>. A saturação por bases foi 8%. O teor de Na trocável foi inferior ao limite de detecção. Esses dados representam o horizonte Bw do solo.

As fases cristalinas identificadas nas amostras no solo pristino (i. e., sem aplicação de pó de rocha) foram quartzo, gibbsita, ilmenita caulinita, magnetita, anatasio e rutilo, como mostrado na figura 4.





**Figura 4.** Drx da fração filler do solo sem tratamento. Os minerais encontrados foram: (Kt: Caulinita, Gb: Gibbsita, Mg: Magnetita, Rt: Rutilo, Ilm: Ilmenita e An: Anatase).

### 2.3.1 Análise química total

Os valores para todos os elementos, após a normalização pelo Zr e correção pela LOI são apresentados na tabela 3. Observa-se que os elementos são maiores no solo com pó de rocha, exceto para os elementos Al, Fe, Ti e Mn aos 61 meses.

**Tabela 3.** Teores de elementos totais (ICP-MS, corrigidos pela LOI), fatores de normalização pelo Zr, e valores normalizados nas amostras utilizadas para cálculo dos balanços de massa e índices de intemperismo.

	Fator LOI	Valor corrigido pela LOI (g Kg <sup>-1</sup> )									F1 e F2		Valores normalizados (g Kg <sup>-1</sup> )								
		Na leit	Na est	Al	Fe	Ti	Mn	Mg	Ca	K	Na leit	Na est	Al	Fe	Ti	Mn	Mg	Ca	K		
C <sub>3</sub>	1,0666	<0,01	0,10	41,70	29,97	10,77	0,19	0,32	0,64	0,21	0,95 <sup>F1</sup>	<0,01	0,09	39,43	28,34	10,19	0,18	0,30	0,61	0,20	
R <sub>3</sub>	1,0598	3,60	3,60	42,07	42,39	12,03	0,48	3,29	10,07	2,86	0,84 <sup>F2</sup>	3,02	3,02	35,30	35,56	10,09	0,40	2,76	8,45	2,40	
C <sub>4</sub>	1,0644	<0,01	0,10	39,60	26,93	10,01	0,17	0,43	0,85	0,32	0,97 <sup>F1</sup>	<0,01	0,09	38,26	26,02	9,67	0,16	0,41	0,82	0,31	
R <sub>4</sub>	1,0581	2,75	2,75	41,37	36,61	10,40	0,38	2,43	7,83	2,33	0,89 <sup>F2</sup>	2,46	2,46	36,97	32,71	9,29	0,34	2,17	7,00	2,08	
C <sub>7</sub>	1,0699	<0,01	0,10	43,76	34,34	12,36	0,22	0,32	0,75	0,53	0,88 <sup>F1</sup>	<0,01	0,08	38,55	30,25	10,89	0,19	0,28	0,66	0,47	
R <sub>7</sub>	1,0778	4,74	4,74	45,70	50,33	14,01	0,59	4,20	13,15	3,99	0,76 <sup>F2</sup>	3,59	3,59	34,60	38,11	10,61	0,45	3,18	9,96	3,02	
C <sub>10</sub>	1,0629	<0,01	0,10	34,76	25,83	8,98	0,18	0,43	0,74	0,32	1,22 <sup>F1</sup>	<0,01	0,12	42,50	31,58	10,98	0,22	0,52	0,91	0,39	
R <sub>10</sub>	1,0649	5,43	5,43	39,08	45,15	10,51	0,59	4,69	14,59	4,37	0,93 <sup>F2</sup>	5,05	5,05	36,36	42,01	9,78	0,55	4,36	13,57	4,06	
C <sub>11</sub>	1,0739	<0,01	0,10	39,95	29,75	10,74	0,20	0,43	0,97	0,32	1,10 <sup>F1</sup>	<0,01	0,11	43,82	32,63	11,78	0,22	0,47	1,06	0,35	
R <sub>11</sub>	1,0679	6,62	6,62	49,87	59,05	14,79	0,75	5,55	17,41	5,13	0,76 <sup>F2</sup>	5,00	5,00	37,66	44,59	11,17	0,56	4,19	13,14	3,87	
C <sub>16</sub>	1,0685	<0,01	0,10	38,15	29,17	9,72	0,20	0,32	0,75	0,21	1,12 <sup>F1</sup>	<0,01	0,11	42,64	32,60	10,87	0,22	0,36	0,84	0,24	
R <sub>16</sub>	1,0649	5,01	5,01	40,15	50,48	11,18	0,62	4,15	13,42	3,83	0,93 <sup>F2</sup>	4,66	4,66	37,35	46,96	10,40	0,58	3,86	12,48	3,57	
C <sub>61</sub>	1,1020	<0,01	0,10	48,27	33,17	11,63	0,22	0,44	0,99	0,33	0,87 <sup>F1</sup>	<0,01	0,09	42,04	28,89	10,13	0,19	0,38	0,86	0,29	
R <sub>61</sub>	1,0924	0,55	0,55	37,80	27,53	9,02	0,21	0,76	2,29	0,66	1,13 <sup>F2</sup>	0,62	0,62	42,81	31,18	10,22	0,24	0,87	2,60	0,74	
PR*		23,99		61,10	95,57	18,81	1,71	18,81	44,84	13,83		23,99		61,10	95,57	18,81	1,71	18,81	44,84	13,83	

PR\*: Pó de rocha/ Na est: Teor do elemento Na estimado.

Após a normalização (Tabela 3), “Valores corrigidos pela LOI e normalizados pelo Zr”), observamos duas mudanças. A primeira foi que os valores para 61 meses foram maiores para todos os elementos nas amostras com pó de rocha (antes da normalização, isto ocorreu apenas para Na, Mg, Ca e K). A segunda foi que os valores para Al e Ti se tornaram maiores nas amostras do controle, nas amostragens anteriores a 61. Isto se deve ao fato de que os fatores de normalização F1, para o controle, sempre foram maiores que os fatores F2, para normalização do solo com pó de rocha, exceto na coleta 2. A diferença, para mais, entre os teores totais das amostras do solo com pó de rocha e as do solo controle, foi suficiente para compensar a diferença entre F1 e F2 (F1 maior que F2), exceto para o Al e o Ti, cuja diferença entre os valores no solo com pó de rocha e o controle foram pequenas.

Considerando que os valores nas amostras do controle deveriam se manter constantes ao longo do tempo, pois não se espera grande variação nos teores totais em um Latossolo em apenas 5 anos, aproximadamente, comparamos o desvio padrão (DP) das amostras controle antes e depois da normalização pelo Zr (dados não apresentados). Não faria sentido incluir as amostras dos solos com pó de rocha, haja vista que constatamos grande variação elementar ao longo das amostragens. Assim, tomando os valores do controle em todas as amostragens (C<sub>3</sub> ao C<sub>61</sub>), observamos que o desvio padrão (DP) diminuiu com a normalização para os elementos Al, Fe, Ti e K, e aumentou para os outros elementos.

Para avaliarmos de forma mais abrangente se houve vantagem na normalização dos dados pelo Zr (e não apenas com as amostras do tratamento controle), tomamos o DP de todos os elementos juntos, em cada tempo de amostragem. Neste caso, o DP sempre foi menor nos valores normalizados, exceto para as amostras de C11, C16 e R61. E finalmente, calculamos o DP com todos os valores da tabela, antes e depois da normalização, sendo o menor valor após a normalização pelo Zr, resultando em um desvio padrão de 15,16 para os dados normalizados e 16,50 sem normalização.

### **2.3.2 BM1: Estimativa da dissolução do plagioclásio após 61 meses no solo**

As fórmulas elementares de plagioclásios tomadas de (FARIA, 2008) estão no campo da andesina e labradorita. O BM1 do Na foi de  $-2,40 \text{ g kg}^{-1}$  de pó de rocha em 61 meses (Tabela 4). O plagioclásio P1 tem massa molecular de  $1083,32 \text{ g mol}^{-1}$ , dos quais

42.39 g mol<sup>-1</sup> representam a contribuição do Na. Com base nestas relações, a massa estimada de P1 dissolvida foi de 61,33 g kg<sup>-1</sup> de pó de rocha. Este valor, extrapolado para as 19 Mg ha<sup>-1</sup> de pó de rocha aplicadas, é equivalente à dissolução de 1165,00 kg ha<sup>-1</sup> de P1 em 61 meses, resultando em uma taxa média de 233,3 kg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de P1.

**Tabela 4.** Balanço de massa 1 (BM1) no volume de controle (camada 0.01 m), após 61 meses.

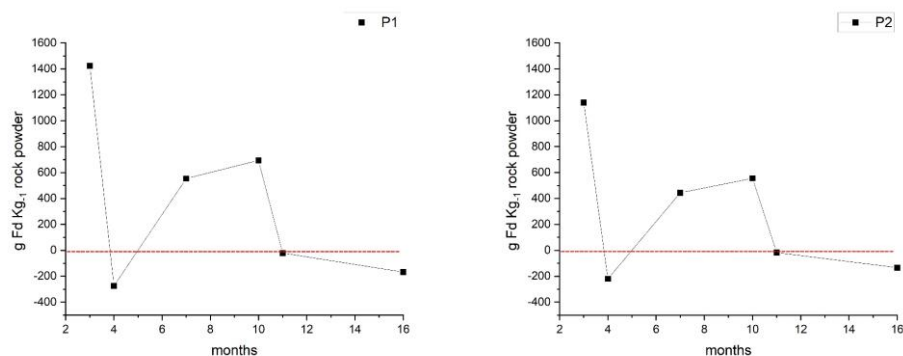
Amostra	Na (amostras)	Quantidade de plagioclásio dissolvido (estimativa) g Kg <sup>-1</sup> de pó de rocha	
	(g Kg <sup>-1</sup> pó de rocha)	Plagioclásio 1 (P1)	Plagioclásio 2 (P2)
C <sub>3</sub>	0,09		
R <sub>3</sub>	3,02		
(R <sub>3</sub> . C <sub>3</sub> )	2,93		
C <sub>61</sub>	0,09		
R <sub>61</sub>	0,62		
(R <sub>61</sub> . C <sub>61</sub> )	0,53		
BM1 (R <sub>61</sub> . C <sub>61</sub> )-(R <sub>3</sub> . C <sub>3</sub> )	-2,40	61.33	49.1

Já o P2 tem massa molecular de 1077,08 g mol<sup>-1</sup>, dos quais 52,65 g mol<sup>-1</sup> representam a contribuição do Na. Com base nestas relações, a massa estimada de P2 dissolvida foi de 49,1 g kg<sup>-1</sup> de pó de rocha. Este valor, estimado para as 19 Mg há<sup>-1</sup> de pó de rocha aplicadas, é equivalente à dissolução de 932,9 kg de P2 ha<sup>-1</sup> em 61 meses, resultando em uma taxa média de 186,57 kg de plagioclásio ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>.

Esses valores representam uma dissolução total de plagioclásio após 61 meses de 6% para P1 e 4,90% para P2.

### 2.3.3 BM2: Dinâmica da dissolução do pó de rocha ao longo de 61 meses.

Neste balanço, foi possível verificar como a dissolução ocorre ao longo dos 61 meses (Figura 5), não apresentando o ponto de 61 meses, pois a discrepância é alta. Porém, a tendência de dissolução continua caindo.



**Figura 5.** Dissolução de plagioclásio ao longo dos meses, sendo P1 representando as estimativas para o plagioclásio 1 e P2 para plagioclásio 2.

Com esse balanço também foi possível observar a variação de outros elementos além do sódio. Como estes outros elementos estão alocados em diferentes minerais, não é possível realizar uma estimativa da sua taxa de dissolução com a mesma metodologia utilizada para os plagioclásios, e por isto são tratados em separado nesta seção. Como em todos os três balanços, neste BM2 os valores positivos foram interpretados como aumento na concentração relativa, isto é, aumento na concentração devido à diminuição da concentração dos outros elementos. Os valores negativos, por sua vez, foram considerados como saída do elemento do volume de controle de acordo com a figura 6, apresentados a seguir.

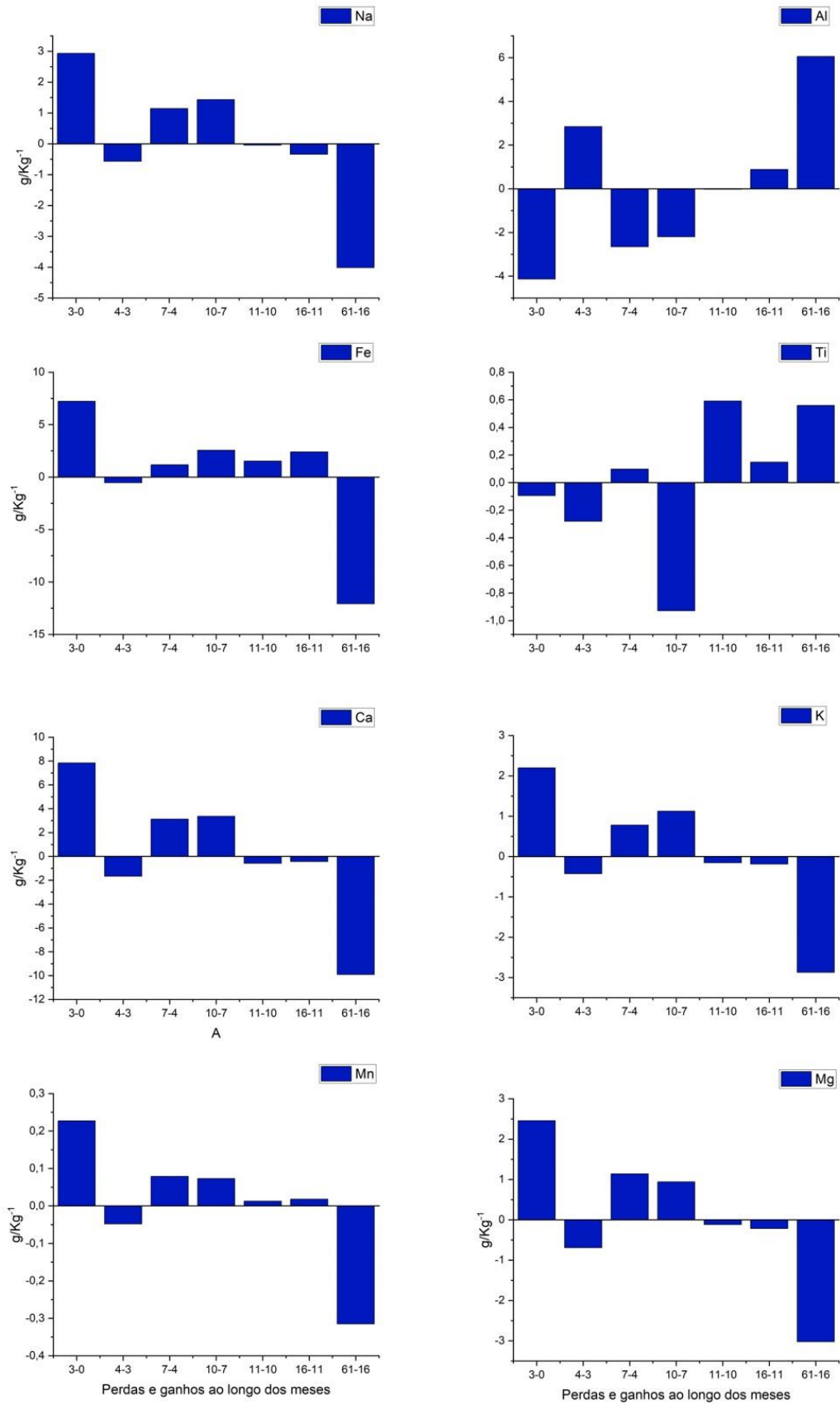


Figura 6. Perdas e ganhos no BM2 ao longo do tempo.

Considerando desde o pó de rocha, onde os elementos se encontram alocados na estrutura cristalina dos minerais, sua mobilidade está relacionada inicialmente à exposição na superfície externa do grão do pó de rocha (portanto, à área específica e à distribuição de tamanho de partículas do pó de rocha), expondo o mineral aos agentes do intemperismo. A passagem do elemento da fase sólida para a fase dissolvida depende da ação dos agentes de intemperismo (potencial químico, pH, condutividade elétrica, etc. das soluções de contato; temperatura; microrganismos; presença e concentração de moléculas orgânicas; proximidade da rizosfera, etc.) e da susceptibilidade do mineral (como hierarquizado na sequência de (GOLDICH, 1938), por exemplo, ou na compilação de constantes de estabilidade de (PALANDRI E KHARACA, 2004). Uma vez na fase dissolvida, o elemento pode interagir com os grupos funcionais de superfícies dos coloides minerais ou orgânicos de várias formas (adsorção, formação complexos de esfera interna e externa, complexação, quelação), ser absorvido pelas células vivas do solo (microbioma, raízes, etc.) ou ser transportado em solução (lixiviação, eluição, etc.). Portanto, cada elemento tem uma dinâmica particular.

Nas amostras analisadas, a perda de massa de elementos do volume de controle ocorreu na ordem Fe>Ca>Na>Mg>K>Mn. O Ti e o Al apresentaram ganhos relativos (Tabela 5). Esta ordem é bem parecida com aquela proposta por (HUDSON, 1995) que determinou Ca>Na>Mg>K>Si>Fe>Al como a ordem geral de perda de elementos constituintes ao longo da alteração das rochas. A diferença mais significativa foi na posição do Fe, e em seguida o comportamento seguiu parecido com o Ca ocupando a segunda posição. O comportamento do Na e K deveria ser parecido devido à sua proximidade na tabela periódica (ambos são metais alcalinos).

As estimativas sumarizadas na figura 5 durante os 61 meses mostram valores em sua maioria coerentes com a mineralogia do pó de rocha. Exceto por (balanço representando 4 – 3 meses), que parece advir de uma coleta de amostra problemática (ver também Figura 4), as estimativas do BM2 parecem coerentes com a dissolução dos minerais do pó de rocha, cada um com sua cinética e interação particular com os elementos intemperizantes.

### ***2.3.3.1 Ca, Na e K***

A perda de Ca foi aproximadamente 3 vezes maior que a do K, o que está coerente com a mineralogia do sill (FARIA, 2008), na qual a única fonte de K é feldspato

potássico, que ocorre em pequena quantidade, e são menos solúveis que os feldspatos calco-sódicos (PALANDRI E KHARACA, 2004). Já os minerais-fonte de Ca são, além dos plagioclásios, minerais de solubilidade ainda maior, do grupo dos piroxênios ( $M_2M_1T_2O_6$ ) (MORIMOTO, 1989), onde  $M_2$  representa os cátions em coordenação octaédrica e  $T_2$  os cátions com coordenação tetraédrica, sendo eles representado da seguinte maneira: (Mg, Fe, Ca ou Na)(Mg, Fe,  $Fe^{3+}$  ou Al), (Si com substituição por Al) $_2(O)_6$  e dos anfibólios, que podem ser expressos pela seguinte fórmula geral  $(Na, K)_{0-1}(Ca, Na, Fe, Mg)_2(Mg, Fe, Al)_5(Si, Al)_8O_{22}(OH)_2$  (LEAKE et al., 1997). Aliás, a presença de significativa de Fe nestes minerais e sua grande susceptibilidade ao intemperismo, também estão associadas à grande perda de Fe estimada, como será discutido à frente.

Assumindo que as fórmulas dos plagioclásios P1 e P2 tomadas de (FARIA, 2008) são uma boa aproximação, há um “ganho relativo” até 10 meses (exceto pela problemática coleta em 4 meses) (Figura 5). A partir de 11 meses, o BM2 resulta em valores cada vez mais negativos até os 61 meses. Esta sequência de dados sugere que os minerais mais susceptíveis ao intemperismo, os piroxênios e anfibólios, estariam sendo intemperizados e produzindo saídas de massa do volume de controle numa taxa mais rápida que aquela dos plagioclásios, e por isto seu aumento relativo (acúmulo) no volume de controle (inferido pelos valores positivos do Na no BM2 até 10 meses, figura 5). Um resultado que ajuda a sustentar esta hipótese é que, conforme descrito por (FARIA, 2008), os plagioclásios são mais albiticos, isto é, mais sódicos nas bordas e mais anortíticos, mais cálcicos, no núcleos. Portanto sua dissolução provê mais Na no início, enquanto o aumento na saída do Ca sofreria um atraso até que as bordas se dissolvessem e os núcleos começassem a ser alterados, posteriormente. O desvio dos resultados em relação a esta lógica se deve a pelo menos dois motivos: 1) há outras fontes de Ca no pó de rocha, inclusive os piroxênios e anfibólios que são mais solúveis que os plagioclásios e 2) o Ca, mesmo destacado da estrutura mineral, possui mobilidade menor que o Na pois seu potencial iônico é maior, e sendo um elemento essencial à células vivas, é proporcionalmente mais absorvido pelo microbioma do solo e pelas raízes. Por isto, o que se observa é um acúmulo maior de Ca no início do período. Este fenômeno também estaria em acordo com a queda mais abrupta no BM2 do Fe neste período, já que estes minerais (piroxênios e anfibólios) são fonte importante deste elemento no pó de rocha. Entretanto, é peculiar que o Fe liberado do intemperismo do pó de rocha abandone o volume de controle, uma vez que o esperado é que este elemento, ao ser liberado do retículo cristalino precipite-se rapidamente em formas amorfas ou pouco cristalinas, pois



as condições de boa aeração e poucos agentes complexantes solúveis predominam nos Latossolos. Este foi o comportamento do Al, discutido mais à frente. O Fe apresenta uma solubilidade diferente de acordo com (HUDSON, 1995), , além do Fe ser um micronutriente para as plantas e para o microbioma do solo, enquanto o Al é o último elemento da série de solubilidade

Consequentemente, como os resultados são baseados em massa e concentração, ocorreu aumento na concentração aparente de outros elementos. Os valores de Na apresentam perda a partir de 11 meses, junto com Ca, Mg e K. Visto que a mobilidade do elemento Na é grande, fases mineralógicas de plagioclásios foram intemperizadas ao longo dos 6 anos.

O Ca, K e Na apresentaram comportamento similar quanto às perdas do volume de controle, embora o Ca em valores absolutos maiores (Figura 6). O aporte pela aplicação do pó de rocha ocorre até 3 meses, e a partir deste período ocorre uma tendência de diminuição, com pequenas flutuações. Aos 61 meses, a saída do volume de controle é bastante grande, bastante influenciada pela dissolução do plagioclásio em  $1951 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  de plagioclásio para P1 e  $1561 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  de plagioclásio para P2 para o Na e Ca (menos influencia no Ca porque há outros minerais-finte deste elemento) e do K pelos feldspatos alcalinos.

Essa dinâmica descrita acima é apresentada em condições de campo, porém, (GRUBER et al., 2014) conduziram um experimento em laboratório com o fim de explorar a mudança de um plagioclásio em um granito a longo prazo (com 6 anos). A taxa de dissolução apresentada diminuiu com o tempo, e em menos de um ano foi estabilizada em  $2,5 \times 10^{-15} \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$  para condições de laboratório e é diretamente afetada pelas taxas de equilíbrio. Com isso, é possível inferir que a dissolução de albita (plagioclásio) em campo ocorre após 15 meses, neste trabalho, estando relacionada com as taxas de equilíbrio que ocorrem no campo, assim como observado por (GRUBER et al., 2014) em laboratório.

### ***2.3.3.2 Al, Ti e Fe***

O Al e o Ti apresentam um ganho relativo em relação aos outros elementos, em concordância com a literatura que descreve estes elementos com pequena mobilidade em ambientes aerados e com pequena quantidade de agentes complexantes. (LUNDSTRÖM et al., 2000). O Al pode apresentar mobilidade em algumas situações, como por exemplo quando participa da neoformação de minerais da fração argila, geralmente filossilicatos

de alumínio, mas também gibbsita ou mesmo como elemento substituinte do Fe nos óxidos de Fe. Também pode estar associado aos processos de argilização ou lessivagem, ou mesmo podzolização, com o transporte e acúmulo destas partículas no horizonte B (LUNDSTRÖM et al., 2000). No caso da podzolização, o Al se mobiliza pela complexação e quelação por macromoléculas orgânicas que migram pelo perfil (BUURMAN et al., 2005). Já o Ti possui mecanismos de mobilização mais restritos, pois geralmente se concentra em minerais primários bastante resistentes ao intemperismo (BRIMHALL et al., 1991). Com isto, além da quantidade dissolvida ser mínima, geralmente abaixo de valores detectáveis, o Ti se concentra em partículas de tamanho areia, que só são movimentadas no perfil por processos de maior concentração de energia, como bioturbação. No caso da aplicação de pó de rocha, mesmo a avaliação após 61 meses, apresentada neste trabalho, constitui-se de intervalo de tempo bastante pequeno na escala pedológica para que a maioria destes processos possa se manifestar significativamente. No entanto, no presente caso, o aumento relativo do Ti demonstra que outros minerais, em cuja composição encontra-se elementos com maior mobilidade e que foram dissolvidos no volume de controle (PARFENOFF, 1965).

De acordo com a figura 6, é possível perceber valores positivos nas primeiras coletas, com exceção de alguns elementos como Ti e Al. Com 4 meses, o Al apresenta um ganho relativo em comparação aos demais elementos, seguindo para valores negativos a partir dos 7 meses. Quando chega em 5 anos, o Al e o Ti ainda mantêm os seus valores positivos. No caso do Al, a partir do momento que as bases e a sílica são eliminadas, ocorre o aparecimento de outras fases de Al. Porém, se a saída da sílica é mais lenta, uma parte fica combinada com o alumínio gerando um aparecimento de fases amorfas + caulinita. Essa fase amorfa se mantém até a eliminação total do silício.

### **2.3.3.3 Mn e Mg**

Os elementos como Mn e Mg apresentam um comportamento semelhante após 5 anos de experimento. É possível perceber uma perda destes elementos, em decorrência do processo de intemperismo. O Mn tem um comportamento parecido com o Fe, onde pode apresentar características redutoras. Tanto o Mn quanto o Mg são elementos oriundos de piroxênios (GILL, 2010), e seu teor pode estar diretamente relacionado à presença de augita no pó de rocha, indicando que além da alteração de feldspatos plagioclásios, ocorre também a dissolução de piroxênios.

### 2.3.4 BM3: Balanço das estimativas de dissolução para Ca, Na e Al

Com base na remoção de Na foi possível inferir a dissolução dos feldspatos (BM1). Em função dessa estimativa, apresentadas na figura 5, e baseado nas fórmulas propostas por (FARIA, 2008) para os plagioclásios (P1 e P2), é possível estimar quanto de Ca e Al foi liberado pelos plagioclásios (Tabela 5).

A saída de Ca do volume de controle foi  $9,91 \text{ g kg}^{-1}$  de pó de rocha, após 61 meses da aplicação, para P1 (Tabela 5). A partir da remoção de Na e da fórmulas de plagioclásios (P1 e P2) obtida em (FARIA, 2008), o valor que corresponde à dissolução de Ca oriundo do plagioclásio é de  $-4,28 \text{ g kg}^{-1}$  após 61 meses (tabela 5). A diferença entre este valor e aquele estimado para o total do pó de rocha (figura 5) foi de  $5,63 \text{ g kg}^{-1}$ . Esta diferença representa a contribuição de outros minerais-fonte de Ca existentes no pó de rocha, como piroxênios, anfibólios e apatita. Para P2, o cenário mostra que, do total  $9,91 \text{ g kg}^{-1}$  removidos de Ca no volume de controle,  $2,68 \text{ g kg}^{-1}$  foi a partir do plagioclásio, e a diferença de  $7,22 \text{ g kg}^{-1}$  corresponde a dissolução de outros minerais existentes. Observando as duas fórmulas obtidas no trabalho de (FARIA, 2008), o P1 apresenta um teor de Ca maior e teor de K menor em comparação com P2. Os cristais de plagioclásio são na verdade uma solução sólida, ou seja, à medida que o magma resfria, ocorre a nucleação dos cristais, na qual o Ca liga-se com Si, Al e O para a formação de anortita. À medida que o Ca oriundo do magma vai diminuindo em função de sua alocação, o cristal continua crescendo, mas desta vez com maior incorporação do Na. Com isso, o cristal apresenta uma variação de Ca e Na desde a borda até o centro, deixando as bordas mais sódicas e o centro mais cálcico. Essa borda sódica está relacionada a formação de albita. Portanto, em um mesmo cristal, têm-se um núcleo mais anortítico e as bordas mais albiticas. Além desta distribuição heterogênea de Ca e Na nos cristais, devido à diferenciação magmática no sill de Limeira, a população de cristais de plagioclásio também é variável quanto ao seu conteúdo total de Ca e Na, por isto as estimativas foram feitas com duas fórmulas de plagioclásio. Com isso, a quantidade de Ca existente em P2 o torna menos cálcico, interferindo nos valores estimados para a dissolução do elemento quando comparado a P1.

Para a dinâmica de Al, o valor apresentado na figura 5, após 61 meses é de  $6,05 \text{ g kg}^{-1}$ . Nossas estimativas, para o P1, mostram que  $12,68 \text{ g kg}^{-1}$  de Al foram mobilizados, representando a quantidade que o plagioclásio fornece deste elemento. Já para P2, o valor de  $9,64 \text{ g kg}^{-1}$  de Al foi mobilizado após 61 meses (figura 5). O Al possui um

comportamento diferente do Ca, por exemplo, pois apresenta pequena mobilidade e, portanto, tende a resultar em ganho relativo. Uma característica do Al é sua precipitação de forma rápida na escala pedológica, em formas amorfas ou de pequena cristalinidade, o que faz com que parte do Al não seja eliminado do volume do controle, mas apenas mudando de fase sólida. Esta mudança não é captada pelo balanço de massa. Portanto, para o Al, o balanço muito provavelmente subestima a quantidade dissolvida, já que grande parte do Al liberado da estrutura cristalina deve permanecer no volume de controle, como será discutido no capítulo seguinte desta dissertação.

**Tabela 5.** Estimativa dos valores de Ca e Al que deveriam ser liberados do feldspato, com base na dissolução estimada em BM1.

	P1			P2	
	Na*	Ca	Al	Ca	Al
			g/kg		
R <sub>3</sub>	2,93	3,12	9,25	1,96	7,03
R <sub>4</sub>	-0,56	-0,60	-1,78	-0,37	-1,36
R <sub>7</sub>	1,14	1,21	3,60	0,76	2,74
R <sub>10</sub>	1,43	1,52	4,51	0,95	3,43
R <sub>11</sub>	-0,04	-0,04	-0,13	-0,03	-0,10
R <sub>16</sub>	-0,34	-0,36	-1,08	-0,23	-0,82
R <sub>61</sub>	-4,01	-4,28	-12,68	-2,68	-9,64

\*Figura 5.

### 2.3.5 Índices de Intemperismo

Os índices apresentados a seguir avaliam o grau de intemperização tomando o valor de 100 como grau máximo de intemperização. O índice CIA (NESBITT et al., 1982) é influenciado pela variação do conteúdo de K, que pode estar presente na estrutura de outros minerais (eq. 7). O índice PIA (NESBITT et al., 1982) é voltado para representar a alteração de plagioclásios, já que não considera o conteúdo de K (eq. 8). Já o CIW (HARNOIS, 1988) não considera o elemento K em função do seu comportamento variado, ou seja, podendo ser lixiviado ou acumulado.

Porém, neste trabalho, estes índices foram utilizados para estimar o intemperismo do pó de rocha. Idealmente, os elementos considerados nos índices deveriam estar presentes apenas nos feldspatos (no caso do CIA), ou mais especificamente dos plagioclásios (CIW e PIA), por isto sofrem interferência quando a assembleia mineralógica contém outros minerais que apresentam estes elementos em sua estrutura, como piroxênios, anfibólios e apatita (no caso do Ca).

Os índices CIA e CIW apresentam padrão semelhante ao longo dos 5 anos, variando nas coletas que representam os meses 7 e 11, o que pode estar relacionado à dinâmica de dissolução, que não acontece com a mesma intensidade ao longo do tempo. Porém, quando completa 5 anos de experimento, esses índices aumentam e variam próximo de 100%, indicando uma maior taxa de intemperismo. Para os valores de CIA e CIW, há uma tendência de crescimento, mas com grande flutuação de dados. Embora os valores tenham sido diferentes, estes dois índices co-variam. Isto ocorre porque a única diferença entre os dois é que no CIA o valor de  $K_2O$  é somado no denominador. Como estes valores são pequenos para as amostras deste estudo, os dois índices ficam parecidos. O valor maior que 100 para  $R_{61}-C_{61}$  indica acúmulo relativo de  $Al_2O_3$ , o único termo no numerador das equações destes índices (eq. 7 e eq. 8). Já para o PIA, ocorrem valores negativos porque o valor de  $K_2O$  é subtraído no numerador e no denominador da fórmula (eq.9). No denominador, o valor do  $K_2O$  é subtraído da soma de  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  e  $Na_2O$ , isto é, de um valor maior que o valor de  $K_2O$  para todas as amostras neste trabalho. No entanto, no numerador o valor de  $K_2O$  é subtraído do valor de  $Al_2O_3$  que, nesta estimativa, é o valor de Al que foi exportado do volume de controle e portanto, bastante pequeno, em alguns casos, menor mesmo que o valor de  $K_2O$ , gerando um numerador negativo sobre um denominador positivo, resultando no PIA negativo.

**Tabela 6.** Balanço de elementos e respectivos (Rx-C) índices de intemperismo para amostras indicando os valores de alteração para pó de rocha, para valores normalizados

	$Al_2O_3$	CaO	$Na_2O$	$K_2O$	CIA	CIW	PIA
	%						
$R_3-C_3$	0,14	1,32	0,95	0,64	4,60	5,81	-28,20
$R_4-C_4$	0,67	0,98	0,72	0,48	23,57	28,40	9,96
$R_7-C_7$	0,73	1,74	1,25	0,83	16,10	19,70	-3,42
$R_{10}-C_{10}$	1,63	1,94	1,44	0,98	27,31	32,62	16,34
$R_{11}-C_{11}$	3,75	2,30	1,76	1,16	41,82	48,02	38,97
$R_{16}-C_{16}$	0,76	1,77	1,32	0,87	16,01	19,63	-3,89
$R_{61}-C_{61}$	-3,96	0,18	0,12	0,08	110,65	108,28	108,11
PR*	23,09	6,27	6,47	3,33	58,96	64,44	60,79

Em comparação com o item 2.3.2 (BM1), é possível perceber uma alteração na dissolução dos plagioclásios P1 e P2. A curva representada pela figura 5 nos mostra um aumento na dissolução principalmente após 11 meses de aplicação de pó de rocha. Em 11 meses, de acordo com a tabela 6, é possível perceber um aumento no índice PIA, com um valor de 38,97%, indicando que possivelmente a alteração de plagioclásio está começando ocorrer. Esse aumento no índice PIA pode ser observado com mais clareza

nos 61 meses, onde o valor ultrapassa 100%, sendo descrito como 108,11%. Os demais índices também apresentam o mesmo comportamento que PIA, assim como comparado a curva apresentada no BM1.

## 2.4 CONCLUSÃO

Com o uso do Na como elemento índice e a aceitação de pressupostos de aproximação, a estimativa de dissolução de plagioclásios no solo foi de 1165,3 kg de plagioclásio  $\text{ha}^{-1}$  em 61 meses no campo, para dose de 19  $\text{Mg ha}^{-1}$ , resultando em uma taxa média de 233,07  $\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$  para o plagioclásio P1. Já para P2, a dissolução foi de 932,87 kg de plagioclásio  $\text{ha}^{-1}$ , resultando em uma taxa média de 186,57  $\text{kg ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ .

Ainda baseado nas estimativas de dissolução tendo o Na como índice, as estimativas de dissolução de Ca e Al no plagioclásio (desconsiderando outros minerais) sugerem que o Ca perdido do volume de controle é oriundo em parte de plagioclásio e o restante de outros minerais fontes de Ca que existem no pó de rocha. Para o Al a dinâmica é diferente, pois o elemento é considerado pouco móvel nos valores de pH medido no solo e sofre alteração de fase, sendo liberado da estrutura de minerais e permanecendo no volume de controle a partir de precipitação de novas fases de baixa cristalinidade. Portanto a estimativa pelo balanço de massa deve estar subestimada.

Os índices de intemperismo utilizados (CIA, CIW e PIA) se mostraram eficientes para avaliação de pó de rocha em campo, porém, com algumas inconsistências devido à presença de minerais como piroxênios e anfibólios na composição mineralógica, interferindo na interpretação dos dados. Porém, os valores observados indicam que após 5 anos de aplicação de pó de rocha em campo, a taxa de intemperismo favorece a liberação de elementos oriundos de feldspatos, que são liberados do volume de controle e podem ser lixiviados ou constituintes na precipitação de novas fases mineralógicas.

## REFERÊNCIAS

- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; DE MORAES, J.L.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- BEERLING, D. J.; LEAKE, J. R.; LONG, S. P.; SCHOLES, J. D.; TON, J.; NELSON, P. N.; BIRD, M.; KANTZAS, E.; TAYLOR, L. L.; SARKAR, B.; KELLAND, M.; DELUCIA, E.; KANTOLA, I.; MÜLLER, C.; RAU, G. H.; HANSEN, J. Farming with crops and rocks to address global climate, food and soil security. **Nature Plants**, v. 4, p. 138–147. 2018.
- BEHRENS, R.; BOUCHEZ, J.; SCHUESSLER, J. A.; DULTZ, S.; HEWAWASAM, T.; VON BLANCKENBURG, F. Mineralogical transformations set slow weathering rates in low-porosity metamorphic bedrock on mountain slopes in a tropical climate. **Chemical Geology**, v. 411, p. 283–298, set. 2015.
- BLUM, A.E. STILLINGS, L.L. Feldspar dissolution kinetics. Cap 4. **In:** WHITE, S.L. BRANTLEY (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, Mineral. **Soc. Am., Rev. Mineral.**, Vol. 31 (1995).
- BRIMHALL, G. H.; CHRISTOPHER J., L.; FORD, C.; BRATT, J.; TAYLOR, G.; WARIN, O. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. **Geoderma**, v. 51, n. 1–4, p. 51–91, 1991.
- BUURMAN, P.; JONGMANS, A. G. Podzolisation and soil organic matter dynamics. **Geoderma**, v. 125, n. 1–2, p. 71–83, 1 mar. 2005.
- CHEN, P.Y. Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks. Bloomington: Department of Natural Resources; 1977. p. 1-77.
- DE CAMARGO, O. A. et al. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. 1986.
- DIXON, J. B. et al. Minerals in soil environments. **Soil Science Society of America Inc.** (SSSA)., 1989.

- EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 5ª. SANTOS, H.G. DOS.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C. DOS.; OLIVEIRA, V.A. DE.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A. DE.; ARAUJO FILHO, J.C. DE.; OLIVEIRA, J.B. DE.; CUNHA, T.J.F. organizadores. Rio de Janeiro: **EMBRAPA**; 2018.
- EVANS, B. W. Application of a reaction-rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz. **American Journal of Science**, v. 263, n. 8, p. 647–667, out. 1965.
- FARIA, C. A. Evolução Magmática Do Sill De Limeira: Petrografia E Geoquímica. p. 106, 2008.
- FEDERER, C. A., HORNBECK J., TRITTON L., MARTIN C.W., PIERCE R., and SMITH C.T. Long-term depletion of calcium and other nutrients in eastern US forests. **Environmental Management**, v. 13, n. 5, p. 593-601, 1989.
- FEDO, C.M.; NESBITT, H.W.; YOUNG, G.M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. **Geology**, v. 23, n. 10, p. 921-924, 1995.
- GILL, R. Basalts and related rocks. **Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide**, p. 20–64, 2010.
- GOLDICH, S. S. A study in rock weathering. **The Journal of Geology**, v. 46, p. 17–58, 1938.
- GRUBER, C.; ZHU, C.; GEORG, R. B.; ZAKON, Y.; GANOR, J. Resolving the gap between laboratory and field rates of feldspar weathering. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 147, p. 90–106, 5 dez. 2014.
- HARNOIS, L. The CIW index: A new chemical index of weathering. **Sedimentary Geology**, v. 55, n. 3–4, p. 319–322, 28 mar. 1988.
- HAUSRATH, E. M.; NAVARRE-SITCHLER, A. K.; SAK, P. B.; WILLIAMS, J. Z.; BRANTLEY, S. L. Soil profiles as indicators of mineral weathering rates and organic interactions for a Pennsylvania diabase. **Chemical Geology**, v. 290, n. 3–4, p. 89–100, 24 nov. 2011.
- HUDSON, B. D. Reassessment of Polynov’s Ion Mobility Series. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, n. 4, p. 1101–1103, 1995.



- IUSS, WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. **International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports**, n. 106, p. 153-154, 2015.
- KÖPPEN, W. Climatologia: con un estudio de los climas de la tierra. **Fondo de Cultura Económica**, p. 479, 1948.
- LEAKE, B. E.; BIRCH, W. D.; HAWTHORNE, F.; KISCH, I.; LAIRD, J.; MANDARINO, J. A.; SCHUMACTIER, J. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association. commission on new minerals and mineral names. **The Canadian Mineralogist**, v. 35, p. 219–246, 1997.
- LUNDSTRÖM, U. S.; VAN BREEMEN, N.; BAIN, D. The podzolization process. A review. **Geoderma**. 2020.
- MANNING, D. A. C. How will minerals feed the world in 2050? **Proceedings of the Geologists' Association**, v. 126, n. 1, p. 14–17, 1 fev. 2015.
- MELO, V.F., UCHÔA, S.C.P., DIAS, F.O., BARBOSA, G.F. Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima. **Acta Amazonica**. 42, 471-476. 2012.
- MOORE, J.; LICHTNER, P. C.; WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. Using a reactive transport model to elucidate differences between laboratory and field dissolution rates in regolith. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 93, p. 235–261, 15 set. 2012.
- N. MORIMOTO. NOMENCLATURE OF PYROXENES. **Mineralogical Journal**, v. 14, p. 198–221, 1989.
- NESBITT, HWP; YOUNG, G. M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**, v. 299, n. 5885, p. 715–717, 1982.
- PALANDRI, J. L.; KHARAKA, Y. K. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling, USGS Open File report 2004-1068. **Menlo Park, California, National Energy Technology Laboratory–United States Department of Energy**, 2004.
- PARFENOFF, A. Pédogenèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique, par J. Delvigne, 1965. **Bulletin de Minéralogie**, v. 88, n. 2, p. 369–369, 1965.

- PUTZ, 2016. H., P. **MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction.** Germany, 2016.
- RUIZ-AGUDO, E.; KING, H. E.; PATIÑO-LÓPEZ, L. D.; PUTNIS, C. V.; GEISLER, T.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; PUTNIS, A. Control of silicate weathering by interface-coupled dissolutionprecipitation processes at the mineral-solution interface. **Geology**, v. 44, n. 7, p. 567–570, 2016.
- SANTOS, R.D dos, et al. **Manual de descrição e coleta de solo no campo.** 5. ed. 2005.
- SILVA, R. C. da; CURY, M. E.; IEDA, J. J. C.; SERMARINI, R. A.; AZEVEDO, A. C. de; Chemical attributes of a remineralized Oxisol. **Ciência Rural**, v. 47, n. 11, nov. 2017.
- STREFLER, J.; AMANN, T.; BAUER, N.; KRIEGLER, E.; HARTMANN, J. Potential and costs of carbon dioxide removal by enhanced weathering of rocks. **Environmental Research Letters**, v. 13, n. 3, 2018.
- WHITE, A.F.; BRANTLEY, S. L. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? **Chemical Geology**, v. 202, n. 3-4, p. 479-506, 2003.

### 3 PRECIPITAÇÃO DE ÓXIDOS MÉTÁLICOS DE Fe e Al APÓS APLICAÇÃO DE PÓ DE DIABÁSIO NO SOLO

#### RESUMO

A aplicação de pó de rocha no solo é uma prática que pode promover melhoria nas suas propriedades agrícolas e ambientais. Na Bacia do Paraná, a produção de agregados é extensa sobre os materiais oriundos da Formação Serra Geral, que é rica em rochas ígneas como basalto e diabásio. Essas rochas apresentam minerais que são ricos em Fe e Al em sua constituição, e durante o intemperismo esses minerais originam óxidos de Fe e Al nos solos, sendo na maioria fases com baixa cristalinidade. Esses elementos interferem, desse modo, na nutrição de plantas, formação de complexos, fixação de fósforo, etc. Sendo assim, compreender a dinâmica de formação destes óxidos após aplicação de pó de rocha no solo é de extrema importância, pois o assunto ainda é pouco entendido, principalmente quando refere-se às condições de campo. Neste trabalho, foi realizado um experimento de campo, iniciado em 2012 em uma fazenda comercial, na cidade de Pirassununga – SP com aplicação de 19 Mg ha<sup>-1</sup> de diabásio em superfície do solo cultivado com milho, manejado com plantio direto. O experimento teve duração de 5 anos, e foi instalado sob um Latossolo Vermelho-Amarelo de textura franco argilo arenosa. Foram realizadas coletas na profundidade de 0,01m, e as amostras foram separadas em diferentes frações (de acordo com o tamanho de partícula) e submetidas a extrações de Fe e Al por DCB (Ditionito- Citrato- Bicarbonato) e AO (Oxalato de amônio), onde os dados foram analisados comparando a contribuição do pó de rocha. Também foi realizada análise de química total ICP – OES e MEV (microscopia eletrônica de varredura). Os resultados mostraram que a distribuição do tamanho de partícula é muito importante na reatividade do solo. Os valores obtidos nas extrações para Fed foram maiores no controle, quando comparados ao pó de rocha, e os valores de Ald foram maiores no tratamento com pó de rocha, indicando que a dissolução de plagioclásio (fonte de Al) supera a dissolução de minerais máficos. Houve precipitação de fases oxídicas de Fe e Al com baixa cristalinidade, com valores maiores para o elemento Al, e se concentraram na fração filler.

Palavras-chave: Baixa cristalinidade, Pó de rocha, Precipitação, Óxidos metálicos.

## ABSTRACT

The application of rock dust to the soil is a practice that can improve its agricultural and environmental properties. In the Paraná Basin, the production of aggregates is extensive on materials from the Serra Geral Formation, which is rich in igneous rocks such as basalt and diabase. These rocks have minerals that are rich in Fe and Al in their assemblage, and during weathering these minerals produce Fe and Al oxides in soils, mostly phases with low crystallinity. These elements interfere with plant nutrition, formation of complexes, phosphorus fixation, etc. Therefore, understanding the dynamics of these oxides formations after application of rock dust to the soil is extremely important, as the subject is still poorly understood, especially when referring to field experiments. In this work, a field experiment, started in 2012 on a commercial farm, in the city of Pirassununga - SP, was used with application of 19 Mg ha<sup>-1</sup> of diabase on soil surface cultivated with corn, managed with no-tillage. The experiment was carried on for 5 years, and was installed under a Red-Yellow Latosol with a sandy loam texture. Samples were collected at a depth of 0.01m, and separated into different fractions (according to particle size) and subjected to extractions of Fe and Al by DCB (Dithionite-Citrate-Bicarbonate) and AO (Ammonium oxalate), data was then analyzed by comparing the contribution of rock dust. Analysis of ICP - OES and SEM (scanning electron microscopy) was also performed. The results showed that the particle size distribution is very important in soil reactivity. The values obtained in the extractions for Fedcb were higher in the control, when compared to rock dust, and the Aldcb values were higher in the treatment with rock dust, indicating that the dissolution of plagioclase (source of Al) exceeds the dissolution of mafic minerals. There was precipitation of oxidic phases of Fe and Al with low crystallinity, with higher values for Al, concentrated in the filler fraction.

Keywords: Low crystallinity, Rock dust, Precipitation, Metal oxides.

### 3.1. INTRODUÇÃO

A aplicação de pó de rocha no solo é uma prática que pode promover melhoria nas suas propriedades agrícolas e ambientais, atuando no sequestro de carbono atmosférico (BEERLING et al., 2018), condicionador de solo (MELO et al., 2012) e promovendo a liberação de elementos (MELO et al., 2012; SOUZA et al., 2017). Na Bacia do Paraná, a produção de agregados para a indústria da construção e pavimentação é bastante extensa sobre a Formação Serra Geral, rica em rochas ígneas, principalmente basaltos e diabásios (MELFI et al., 1988). Durante a cominuição de agregados, em torno de 20% da massa da rocha é inevitavelmente transformada em pó (MITCHEL et al., 2008), um coproduto indesejável para algumas aplicações, como a fabricação de concreto estrutural.

Rochas básicas são ricas em minerais máficos como piroxênios e anfibólios, que são ricos em Fe e Al. Nestas rochas, o conteúdo de  $Al_2O_3$  varia de 10 a 15% e de  $FeO+Fe_2O_3$  de 9 a 13% (MELFI et al., 1988; GILL, 2011). Durante o intemperismo, estes minerais originam óxidos de Fe e Al em solos (KÄMPF, et al., 2000; RUIZ-AGUDO et al., 2012). A sua presença no solo interfere significativamente na nutrição da planta (Fe e Al solúveis são potencialmente tóxicos para as plantas, onde o Fe é tóxico apenas em elevadas concentrações), na fixação de fósforo, na sorção de íons e na formação de complexos organo-minerais (KLEBER et al., 2015; SINGH et al., 2018). Os óxidos de Fe e Al desempenham um papel importante também nas propriedades físicas dos solos, por exemplo na formação e estabilização de agregados (SINGH et al., 2018).

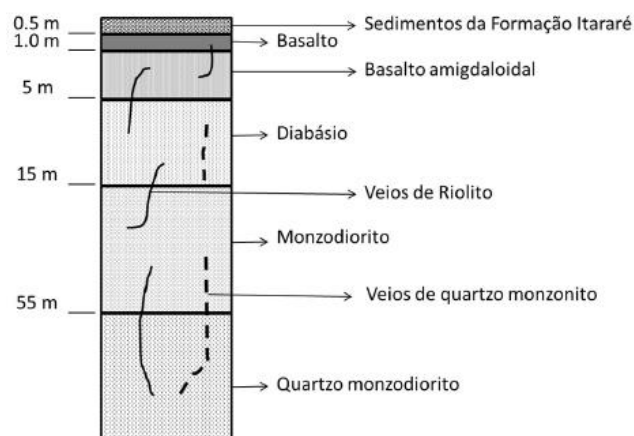
Portanto, o grande conteúdo de Fe e Al associado à grande reatividade do pó de basalto aplicado ao solo pode resultar na rápida formação de óxidos pedogênicos. Este aspecto do uso de pós de rocha no solo é pouco entendido e necessita melhor compreensão, considerando suas implicações agrícolas e ambientais. A dificuldade para realização deste tipo de estudo é a indisponibilidade de experimentos de campo controlados, de média (vários anos) a longa duração (décadas). Um experimento de campo, iniciado em 2012 em uma fazenda comercial, foi interrompido devido à solicitação do proprietário para retorno da área ao processo produtivo em 2016. Um novo contato com o proprietário em 2019 revelou que algumas parcelas do experimento se encontravam intocadas. O presente estudo objetivou explorar esta oportunidade, analisando amostras coletadas 5 anos e 1 mês após a aplicação do pó de diabásio, com ênfase na identificação, caracterização e quantificação de possíveis fases oxídicas recém formadas pela intemperização do pó de diabásio.

## 3.2. MATERIAL E MÉTODOS

### 3.2.1. Caracterização do pó de rocha

O pó de rocha foi coletado no sill de Limeira (SP) (22°36'31.2" S; 47°21'45.7" W), após processamento cominuição (incluindo britagem, moagem e peneiramento).

O sill de Limeira possui uma complexa diferenciação magmática (FARIA, 2008). Intrudido sob uma camada de arenitos do subgrupo Itararé (Figura 1), o sill apresenta uma coluna petrográfica constituída de basalto seguido por diabásio em profundidade. Também há a presença de basalto amigdaloidal e diabásio ocelar nas camadas mais profundas, seguido por quartzo monzodiorito. Ainda assim, em toda estrutura ocorrem veios de riolito, quartzo monzodiorito e materiais hidrotermais.



**Figura 1.** Estrutura do sill de Limeira, baseado em (FARIA, 2008).

Durante a coleta do pó de rocha, a frente de lavra encontrava-se no nível do diabásio, apresentando uma mineralogia composta de piroxênios, plagioclásios e anfibólios. Como minerais acessórios (15% ou menos da massa da rocha) apresenta: magnetita, ilmenita, pirita e esfarelita (Tabela 1).

**Tabela 1.** Petrologia das rochas presentes no sill de Limeira. Adaptado de (FARIA, 2008).

<b>Rocha</b>	<b>Características principais</b>
<b>Basalto</b>	Plagioclásio, clinopiroxênio (augita). Acessórios: opacos (magnetita, ilmenita, pirita e esfarelita), apatita.
<b>Diabásio</b>	Semelhante ao basalto. Textura mais grossa que o basalto; presença de um filossilicato amarelo não identificado.
<b>Monzodiorito</b>	Granulação média a grossa e presença de plagioclásio, clinopiroxênio (augita e pigeonita), minerais opacos e intercrescimento de quartzo, feldspato alcalino e minerais acessórios.
<b>Quartzo Monzodiorito</b>	Possui textura mais grossa que o monzodiorito. Possui plagioclásio e predomínio de augita e minerais opacos.

Como descrito no trabalho de (FARIA, 2008), o piroxênio predominante nestes basaltos e diabásios é a augita, como é comum em basaltos (GILL, 2011), sendo mais ricos em ferro e pobres em cálcio em relação àqueles comumente encontrados nestas rochas. No monzodiorito existem dois tipos de piroxênios: uma augita rica e outra pobre em cálcio, que apresentam também morfologias de cristais diferentes ao microscópio. O quartzo monzodiorito aumenta em profundidade no sill, e a pigeonita diminui.

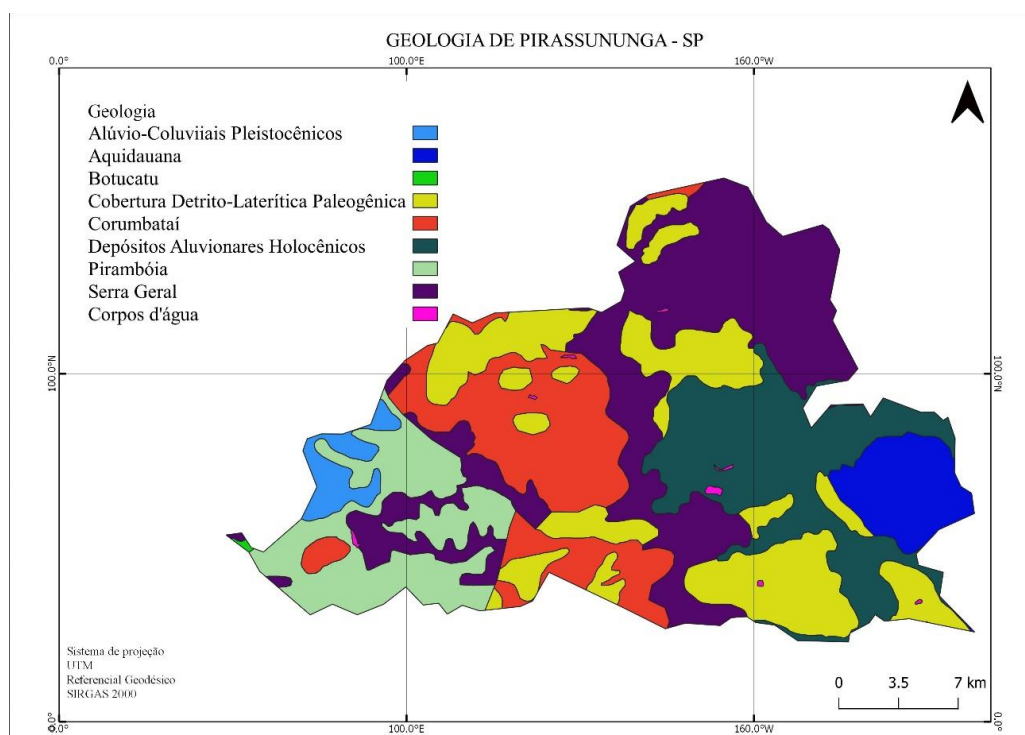
Os plagioclásios possuem composição variada entre oligoclásio e labradorita, apresentando nas bordas feldspatos mais alcalinos (desde albita até sanidina). Mas, de modo geral, a ocorrência deste mineral varia entre labradorita e andesina. Quanto aos anfibólios, a ferrohornblenda predomina em quase todas as rochas.

### 3.2.2 Caracterização da área experimental

O experimento foi instalado em, no município de Pirassununga-SP (Fazenda Figueira Branca, 21°58'53,6''S e 47°22'41,2''W). A área está contida na bacia do rio Mogi – Guaçu, porção nordeste da Bacia do Paraná, com litologia dominada por rochas do Permo-Carbonífero até o Quaternário, de acordo com a Figura 2. Na maior parte da área, ocorrem sedimentos cenozoicos, além de corpos intrusivos de diabásios associados à Formação Serra Geral. Pedologicamente, a região é dominada por solos muito

intemperizados e com baixa fertilidade, como Latossolos distróficos, formados a partir de sedimentos oriundos da Formação Piraçununga.

O clima da região é tropical sazonal, do tipo “Cwa” segundo Koppen (KÖPPEN, 1948), com verão quente e chuvoso e inverno seco (ALVARES et al, 2013). A pluviosidade pode variar de 26,9 mm (julho) e 247,2 mm (janeiro). A temperatura média anual é de 22°C, com média de 30,8°C em fevereiro e 10,6°C em julho. Porém, no período de 2013/2014, houve uma seca atípica que atingiu a região, onde reduziu o índice pluviométrico a 1046mm.



**Figura 2.** Geologia da região de Pirassununga – SP.

### 3.2.3 O experimento

#### 3.2.3.1 Caracterização do solo e manejo

A área foi cultivada com maracujá (*Passiflora edulis* S) até 2009, quando foi implantada a cultura do milho (*Zea mays* L) em sistema de plantio direto.

O primeiro experimento foi implantado em 06 de outubro de 2012 (terceiro ano de cultivo do milho), com aplicação de 4 Mg ha<sup>-1</sup> de pó de rocha. Em 27 de dezembro de 2012, foi semeado o híbrido AG7098 PRÓ 2, e sua colheita foi realizada em maio de



2013. A área ficou em pousio até novembro de 2013. Após este período, em 19 de dezembro de 2013, foi aplicado mais 15 Mg ha<sup>-1</sup> de pó de diabásio nas mesmas parcelas que receberam 4 Mg há<sup>-1</sup>, totalizando 19 Mg ha<sup>-1</sup>. A semeadura do milho ocorreu em 20 de dezembro de 2013 com a variedade DKB 310 VTPro2 (Dekalb).

A área foi fertilizada com NPK (20-05-19) 7 dias após a aplicação do pó de rocha e após a emergência das plântulas, em uma dose de 380 kg ha<sup>-1</sup>. Após o término do ciclo do milho, a área foi cultivada com aveia preta (*Avena strigosa* S.) para cobertura verde, sem aplicação de insumos (29 de maio de 2014). Após o ciclo da aveia, a área permaneceu em pousio até 06 de dezembro 2014 quando houve um novo plantio de milho (híbrido DKB VTPro2), com adubação formulada no plantio (08-24-12) em uma dose de 350 kg ha<sup>-1</sup>. Essa cultura foi mantida até o início de 2020.

A descrição morfológica do solo foi realizada em uma trincheira aberta a aproximadamente 300m do experimento, em um local entre o término da área cultivada e a borda de uma área de mata secundária, de acordo com (LEMOS et al., 2005), sendo classificado como LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO distrófico típico, com textura franco argilo arenosa. no SiBCS (EMBRAPA, 2018) e na World Reference Base (WRB), como Ferralsol Haplic (Aric) (WRB, 2015). As análises químicas foram determinadas de acordo com a metodologia do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC, 2009) (Tabela 2, com base em (SILVA et al., 2017)). Os valores de pH foram determinados em água e KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Os teores de Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> trocáveis e P disponível foram obtidos com a resina trocadora de íons, sendo o P determinado por colorimetria e o Na e K por fotometria de emissão de chama. A acidez trocável (Al<sup>3+</sup> e H<sup>+</sup>) foi obtida com o extrator acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> (pH de 7,0), e a determinação dos teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> com uso do extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Esses valores estão representados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Análises químicas do perfil do solo, próximo ao local do experimento (SILVA et al., 2017).

Horiz.	Prof.	pH		Ca	Mg	Al	H+Al	Na	K	P	SB	CTC	V%	m%
		H2O	KCl											
Perfil Pirassununga														
Ap	0-10	6,7	7	26	14	<0,1	31	<0,3	6,5	18	46,5	77,5	60	0
BA	10-30	5,5	5,1	<1	1	6	32	<0,3	1,3	8	3,3	35,3	9	65
Bw1	30-80	5,5	5,1	<1	1	2	27	<0,3	0,3	<1,6	2,3	29,3	8	47
Bw2	80-135	5,5	5,1	<1	<0,1	1	21	<0,3	0,1	<1,6	0,1	21,1	0	91
Bw3	135-175	5,3	5,2	<1	<0,1	1	19	<0,3	0,1	<1,6	0,1	19,1	1	91
Bw4	175-200+	5,4	5,6	<1	<0,1	<0,1	12	<0,3	0,1	<1,6	0,1	12,1	1	0

Os tratamentos utilizados no presente estudo foram:

- Tratamento C: controle;
- Tratamento R: 4+15 Mg ha<sup>-1</sup> (4 Mg ha<sup>-1</sup> aplicadas em 06 de outubro de 2012 e 15 Mg ha<sup>-1</sup> aplicadas em 19 de dezembro de 2013).

Além destes materiais, o pó de rocha pristino também foi analisado, e será denominado de:

- PR

O experimento foi encerrado em 2016 (SILVA et al., 2017), por solicitação dos proprietários da fazenda. Em 21 de janeiro de 2019, um novo contato com os proprietários revelou que parte da área experimental não havia sido comprometida. Em uma nova visita à propriedade, verificamos que uma parcela do tratamento C e uma parcela do tratamento R ainda permaneciam com o mesmo manejo e cultivo com milho, e foram coletadas utilizando a mesma metodologia anterior. Experimentos de longa duração com aplicação de pó de rocha em ambientes tropicais ainda são raros na literatura, e com esta nova coleta surgiu uma oportunidade de estudo de pó de rocha após 5 anos e 1 mês desde a aplicação em campo.

### **3.2.3.2 Coleta de amostras**

Em campo, com a ajuda de uma pá, fez-se a limpeza do material orgânico, fazendo raspagem e em seguida procedeu-se a coleta de amostras de solo a uma profundidade aproximada de 0,01 m (1cm), com o objetivo de uma observação mais detalhada referente à dissolução do pó de rocha (pois o material foi aplicado em superfície).

### **3.2.4 Análise dos materiais**

#### **3.2.4.1 Separação granulométrica**

As amostras foram separadas por via seca, em um conjunto de peneiras montadas em um vibrador mecânico, a 5000 Hz por 10 minutos, de acordo com a Tabela 3.

**Tabela 3.** Classe e limites das frações granulométricas.

Classe de tamanho	Siglas	Limites (mm)
Cascalho	-	> 2,0
Areia Muito Grossa	AMG	2,000 – 1,000
Areia Grossa	AG	1,000 – 0,500
Areia Média	AM	0,500 – 0,210
Areia Fina	AF	0,210 – 0,125
Areia Muito Fina	AMF	0,125 – 0,053
Silte+Argila	Filler	< 0,053

#### 3.2.4.2 Caracterização da distribuição granulométrica do pó de rocha

As classes de tamanho do pó de rocha (PR) foram tomadas de (SILVA et al., 2017), e apresentaram um acúmulo de 87% da massa do pó de rocha situado na classe de tamanho entre 2,000 e 0,210 mm no peneiramento a seco.

**Tabela 4.** Distribuição e classificação granulométrica do pó de rocha determinados por via seca.

Classe de tamanho	Siglas	Limites (mm)	Via seca (g kg <sup>-1</sup> )	Via seca % (valor F)
Cascalho	-	> 2,0	30	3,0
Areia Muito Grossa	AMG	2,000 – 1,000	258	25,8
Areia Grossa	AG	1,000 – 0,500	270	27
Areia Média	AM	0,500 – 0,210	143	14,3
Areia Fina	AF	0,210 – 0,125	166	16,6
Areia Muito Fina	AMF	0,125 – 0,053	77	7,7
Silte+Argila	Filler	< 0,053	56	5,6

#### 3.2.4.3 Determinação dos elementos totais (ICP – OES)

Foi determinada a composição química total dos elementos nas amostras íntegras do tratamento C, R e PR. As amostras foram submetidas a moagem do material em peneira de 200 mesh, seguida da fusão em metaborato de lítio ( $\text{LiBO}_2$ ) a  $1000^\circ\text{C}$  e dissolução do material fundido em ácido nítrico (4%) e ácido clorídrico (2%). A leitura do extrato foi analisada por meio da técnica de (ICP-OES) para os elementos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{TiO}_2$ , e expresso em % de massa. Uma alíquota do material foi aquecida em mufla a  $1.050^\circ\text{C}$  e a perda de massa por ignição (LOI da sigla inglês *Loss on Ignition*) determinada. Os valores de LOI correspondem à massa água estrutural e adsorvida nos minerais, e dos compostos orgânicos.

#### **3.2.4.4 Fracionamento do Fe e Al (DCB e OA)**

O ferro e o alumínio contido nos óxidos foram extraídos em alíquotas das frações granulométricas e de amostras íntegras dos tratamentos (C e R) e do pó de rocha (PR) descritos na secção anterior. Os elementos presentes nas formas com baixo ordenamento estrutural (“amorfos”) foram extraídos pelo método com solução de oxalato ácido de amônio (OA) no escuro em pH 3,0 (SCHWERTMANN, 1964). Os elementos contidos nos óxidos pedogênicos (com cristalinidade de curto e longo alcance) foram extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), em banho-maria a  $80^\circ\text{C}$  (MEHRA & JACKSON, 1960). O Fe e Al nos extratos foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (AAS).

##### **3.2.4.4.1 Estimativa da contribuição do pó de rocha**

Segundo (OORSCHOT et al, 2001) a solução de oxalato de amônio pode dissolver também, parcialmente, óxidos litogênicos, como magnetita e ilmenita. Assim, a contribuição dos grãos de pó de rocha presentes nas amostras coletadas deve ser considerado como um artefato na extração de Fe e Al dos óxidos, já que pode contribuir para a concentração de Fe e Al nos extratos de AO (e por precaução consideramos também uma possível contribuição direta do PR nos extratos de DCB), mas não se constitui em óxido pedogênico. A estimativa foi conservadora, já que considerou que os grãos de pó de rocha nas alíquotas analisadas possuíam a mesma capacidade de

contribuição com Fe e Al que os grãos prístinos, utilizados como referência para a estimativa. Os valores estimados foram subtraídos dos valores obtidos na extração para o tratamento R. Estimou-se a contribuição em cada fração de tamanho de partícula da amostra do tratamento R em função da proporção de partículas do PR na respectiva fração (Tabela 4), pela fórmula:

$$E_{\text{DCB/OA, F}}^{\text{PR, am}} = E_{\text{DCB/AO, F}}^{\text{PR}} \cdot 1.6 \cdot 10^{-3} \cdot F \text{ (eq. 1)}$$

Na qual:

$E_{\text{DCB/OA, F}}^{\text{PR, am}}$  (g kg<sup>-1</sup>) é o teor do elemento E (Fe ou Al) advinda da dissolução dos grãos do PR nos extratos de DCB ou AO (dcb/oa) na amostra do tratamento R (am), na fração F; e

$E_{\text{DCB/OA, F}}^{\text{PR}}$  (g Kg<sup>-1</sup>) é o teor do elemento E (Fe ou Al) advinda da dissolução dos grãos do PR nos extratos de DCB ou AO (dcb/oa) na amostra do PR (PR), na fração F.

F é o % de PR na respectiva fração (Tabela 4).

Assim, a teor do elemento E (Fe ou Al) nas amostras (am) do tratamento R foi dado por:

$$E_{\text{DCB/OA, F}}^{\text{am, corr}} = E_{\text{DCB/AO, F}}^{\text{am}} - E_{\text{DCB/OA, F}}^{\text{PR, am}} \text{ (eq. 2)}$$

Onde:

$E_{\text{DCB/OA, F}}^{\text{am, corr}}$  (g kg<sup>-1</sup>): é o teor do elemento E (Fe ou Al) advinda da dissolução dos óxidos de ferro pedogênicos nos extratos de DCB ou AO (dcb/oa) na amostra do tratamento R (am), na fração F, descontada a contribuição direta (estimada) originada pela dissolução dos grãos do pó de rocha na alíquota;

$E_{\text{DCB/AO, F}}^{\text{am}}$  (g kg<sup>-1</sup>): é o teor do elemento E (Fe ou Al) advinda da dissolução dos óxidos de ferro pedogênicos nos extratos de DCB ou AO (dcb/oa) na amostra do tratamento R (am), na fração F; e

$E_{\text{DCB/OA, F}}^{\text{PR, am}}$  (g kg<sup>-1</sup>), conforme (eq. 1), é o teor do elemento E (Fe ou Al) advindo da dissolução dos grãos do PR nos extratos de DCB ou AO (dcb/oa) na amostra do tratamento R (am), na fração F.

A aplicação desta correção se justifica pois existem três fontes destes elementos para as soluções extratoras, que são: os óxidos que já existem no próprio solo (tratamento C), elementos que se originaram a partir do pó de rocha, e ainda, grãos que não se alteraram completamente.

#### **3.2.4.4.2. Fator de normalização dos dados**

A normalização dos dados foi utilizada neste trabalho, com o intuito de estimar a quantidade de Fe e Al extraído com DCB e AO caso essa extração fosse realizada apenas nos grãos do pó de rocha aplicado no solo. Ou seja, essa estimativa visa o quanto seria extraído se 100 % da fração fosse advinda dos grãos. Sendo assim, os dados foram normalizados de acordo com a equação 3.

$$A_{Xn} = (R' - C) \times \frac{100}{F_{ax}} \text{ (eq. 3)}$$

Onde:

$A_{Xn}$ : Fração utilizada no estudo;

$R'$ : é o teor do elemento E (Fe ou Al) advinda da dissolução dos óxidos de ferro pedogênicos nos extratos de DCB ou AO (dcb/oa) na amostra do tratamento PR, na fração F, sem contribuição do pó de rocha. Ou seja, dados extraídos diretamente da leitura.

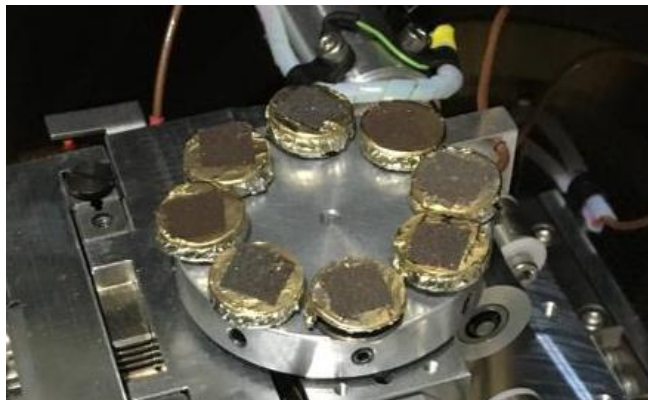
$C$ : é o teor do elemento E (Fe ou Al) advinda da dissolução dos óxidos de ferro pedogênicos nos extratos de DCB ou AO (dcb/oa) na amostra do tratamento C, na fração F.

$F_{ax}$ : Valor extraídos da tabela 4, coluna valor F, referente à porcentagem do pó de rocha em cada fração.

#### **3.2.4.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)**

As feições morfológicas da superfície dos grãos minerais antes e depois da dissolução foram investigadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Após a seleção do material, lâminas delgadas foram montadas em um stub coberto por

pulverização catódica, como mostrado de acordo com a Figura 3, e analisadas em microscópio eletrônico de varredura do laboratório de Microscopia eletrônica, fitopatologia e nematologia da ESALQ/USP. Após as extrações seletivas, foi possível identificar as feições de corrosão após intemperismo no campo.



**Figura 3.** Stubs com amostras pulverizadas com ouro, prontas para análise.

#### ***3.2.4.6 Análise estatística utilizada na análise de DCB e Oxalato***

As extrações com DCB e Oxalato foram submetidas a análise estatística, utilizando o teste Wald-F, com nível de significância de 5%. Os dados foram obtidos no software R.

### **3.3.RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### ***3.3.1 Determinação dos elementos totais (ICP – OES)***

Os elementos mais abundantes no pó de rocha (PR) foram  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Tabela 5). O teor de  $\text{SiO}_2$  encontra-se 1% acima do limite de 52% para classificação como rocha básica (GILL, 2011). Por conveniência e simplicidade, e ainda considerando a variação amostral e laboratorial, mantivemos a classificação da rocha como diabásio. Os teores totais dos elementos apresentados na Tabela 5 são sempre maiores ou iguais no tratamento com pó de rocha (R) em comparação com o controle (C), exceto para  $\text{SiO}_2$  (que apresenta um maior valor na amostra C devido à abundância da fração areia, onde predomina quartzo).

São de particular interesse para os objetivos deste capítulo, os teores de Fe e Al no PR, que são as fontes para a precipitação das respectivas fases oxídicas. Estes teores estão condizentes com as litologias descritas por (FARIA, 2008) para os níveis basáltico e diabásico do sill de Limeira – SP.

A abundância de CaO, MgO, TiO<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>O se deve à presença de piroxênios (augita), anfibólios (hornblenda), feldspatos potássicos, plagioclásios e alguns minerais acessórios como ilmenita e magnetita. Os feldspatos apresentam uma grande variação na composição elementar, principalmente os plagioclásios, que formam soluções sólidas.

**Tabela 5.** Análise química total de amostras íntegras (teor corrigido pela LOI).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	BaO	LOI
	%													
PR	52,99	12,10	14,70	7,06	3,51	3,11	1,62	0,01	3,33	0,24	0,76	0,05	0,07	1,67
C	87,64	7,83	3,94	0,12	0,07	0,01	0,05	0,00	1,67	0,02	0,12	<0,01	<0,01	8,04
R	87,32	7,84	4,25	0,29	0,13	0,07	0,10	0,00	1,67	0,03	0,14	<0,01	<0,01	6,2

Porém, a disponibilidade de elementos para os processos no solo não pode ser inferida diretamente da Tabela 5, pois sua liberação ocorre em função da sua solubilidade e da cinética de dissolução de cada mineral, como mostrado na Tabela 6, compilada de (PALANDRI; KHARAKA, 2004). A Tabela 6 apresenta os parâmetros cinéticos da dissolução dos minerais ajustados para a equação de Arrhenius.

A dissolução de minerais é um assunto bastante complexo pois, principalmente para partículas micrométricas e nanométricas, a taxa de dissolução depende fortemente de feições de superfície (como conceituado através do cristal de Kossel) (GAUTIER; OELKERS; SCHOTT, 2001), acrescido ao fato de que a própria dissolução modifica estas feições durante seu curso.

Vários outros fatores influenciam a taxa de dissolução. Por exemplo, para os plagioclásios, a composição química é importante. A amplitude de pKc varia desde -9,91 log mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para bytonita até -11,9 log mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para labradorita, portanto da ordem de 100 mols entre as duas variedades do mineral. Segundo (BLUM e STILLINGS, 1995), esses dados sofrem maior desvio das observações experimentais em baixa temperatura e pH neutro a ácido. As taxas de dissolução podem aumentar com o aumento de anortita na solução sólida, e esse efeito pode diminuir com a queda do pH. A energia de ativação também pode ser afetada, diminuindo com o aumento do conteúdo de anortita.



Em relação a feldspato potássico, o valor encontrado é de  $-8,65 \log \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , porém, em condições de pH mais ácido (4,0), o que pode influenciar nos resultados de cinética e dissolução. Para os piroxênios, o valor encontrado é  $-6,82 \log \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  em uma condição de pH ácido, e para os anfibólios, encontrou-se  $-7,00 \log \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  também em condições ácidas. E por fim, para os minerais acessórios como magnetita e ilmenita, têm-se uma cinética de dissolução de  $-8,59 \log \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $-8,35 \log \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  respectivamente.

Os valores compilados por (PALANDRI; KHARAKA, 2004) são resultado de dissoluções em condições controladas em laboratório, mas de forma geral estão em acordo com as proposições observacionais de Bowen e Goldich. Por outro lado, há extensa literatura demonstrando os desvios destas taxas para os minerais em condições de campo, geralmente da ordem de 10 a 100 vezes para menos (WHITE; BRANTLEY, 2003; WHITE, 2008; WHITE et al., 2017).

**Tabela 6.** Minerais presentes no pó de rocha e seus parâmetros cinéticos de dissolução.

Minerais	Fórmula	Modo de dissolução	pKc*	Condições ambientais
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	Incongruente	-13,41	pH 7,0 23°C
Feldspato K	(Si, Al, Fe) (Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K)	Incongruente	-8,65	pH 4,0 25°C
Feldsp. Ca-Na Albita	(Si, Al, Fe) (Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K)	Incongruente	-11,65	pH 5,47 25°C
Feldsp. Ca-Na Oligoclásio	(Si, Al, Fe) (Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K)	Incongruente	-11,63	pH 5,40 25°C
Feldsp. Ca-Na Andesina	(Si, Al, Fe) (Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K)	Incongruente	-11,86	pH 5,3 25°C
Feldsp. Ca-Na Labradorita	(Si, Al, Fe) (Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K)	Incongruente	-11,9	pH 5,3 25°C
Feldsp. Ca-Na Bytonita	(Si, Al, Fe) (Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K)	Incongruente	-9,91	pH 5,3 25°C
Feldsp. Ca-Na Anortita	(Si, Al, Fe) (Ti, Mn, Mg, Ca, Na e K)	Incongruente	-11,27	pH 4,7 25°C
Piroxênio Augita	(Ca, Na) (Mg, fe, Al, Ti) (Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (Ca, Na, K) <sub>2</sub> (Mg,Fe,Al,Mn,Li,Ti) <sub>5</sub>	Incongruente	-6,82	**pH ácido, 25°C
Anfibólios hornblenda	(Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ,	Incongruente	-7	pH ácido, 25°C
Magnetita	Fe <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	I/C	-8,59	pH ácido, 25°C
Ilmenita	Fe <sup>2+</sup> TiO <sub>3</sub>	I/C	-8,35	pH ácido, 25°C

**Fonte:** Adaptado de (PALANDRI; KHARAKA, 2004). \* **log da taxa de dissolução (log mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>)** \*\*: Os autores não especificam o valor ou intervalo de pH.

### 3.3.2 DCB e AO

Os valores de  $E_{DCB/OA, F}^{PR, am}$  (elemento extraído diretamente dos grãos de pó de rocha, eq. 2) (Tabela 7) foram de grandeza semelhante nos extratos de DCB e AO, isto é, da ordem de 0,2 a 0,4 g kg<sup>-1</sup>. No entanto, ao se comparar estes valores com os teores totais extraídos nas amostras de solo, percebe-se que, proporcionalmente, foram maiores nos extratos de AO, em cerca de 20 a 30 vezes, como mostrado na tabela 8.

#### 3.3.2.1. Valores não normalizados

Os valores não normalizados mostram a quantidade de Fe e Al solúveis nos extratos DCB e AO no solo incorporando a desigualdade na distribuição da massa de PR nas frações de tamanho de partículas.

A normalização não afeta os teores em PR, já que estas são constituídas pelos grãos de rocha apenas (sem diluição no solo) (Figura 4). Estes resultados confirmam a observação de que óxidos primários também podem contribuir para os teores de Fe e Al extraídos com AO. Este fenômeno não foi observado nos extratos de DCB, cujos valores foram menores que os das amostras do experimento (R e C). Também nas amostras do PR pode-se apreciar o efeito de tamanho de partícula na dissolução, sem a interferência da diluição do PR no solo (figura 4).

Os valores de Fe e Al nos extratos de DCB devem ser maiores, em princípio, que os mesmos teores no extrato de AO, pois solubiliza elementos independentemente de sua cristalinidade. A solução de DCB solubiliza fases constituídas por elementos que se reduzem em condições sub atmosféricas, o que não é o caso do Al. Assim, o Al extraído pelo DCB deve estar associado a fases sólidas com elementos redutíveis como Fe, Mn, Cr, etc. Os teores de Al no extrato de DCB também podem sofrer pequena interferência pela dissolução parcial de alumino silicatos e óxidos de Al de baixa cristalinidade, que sejam afetados pelo aumento da temperatura, quando suficiente para alcançar a energia de ativação necessária para remover o complexo Al<sup>3+</sup> da superfície de alumino silicatos e óxidos de Al. (ZHANG et al, 1985).

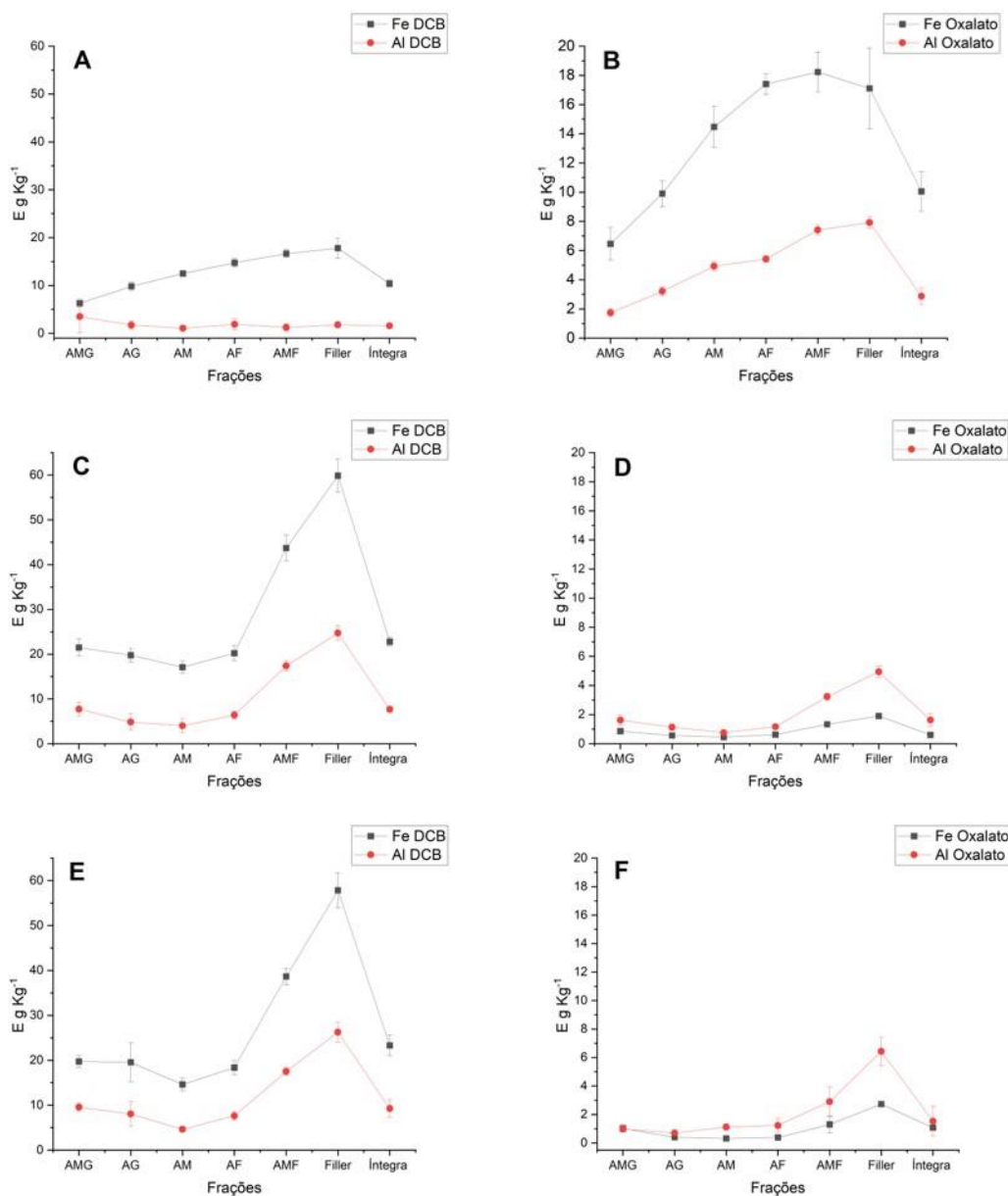
O extrato AO é resultado de uma reação ácida, e não redutora. Portanto, em casos particulares, o extrato de AO pode acessar fontes de Fe e Al não acessíveis ao DCB, e resultar em valores maiores. Embora este não tenha sido o caso nas amostras deste estudo, este mecanismo explica os teores de Al no extrato de oxalato serem maiores que os de Fe (Figura 4).

**Tabela 7.** Valores de  $E^{PR}_{DCB/AO, F}$  isto é, da quantidade de Fe e Al extraídos por DCB ou AO nos grãos do pó de rocha (PR), e estimativa da sua contribuição para os valores determinados nas amostras  $E^{PR,am}_{DCB/OA, F}$  (ver eq.2, Material e métodos).

<b>DCB</b>				
	Contribuição - Fe		Contribuição - Al	
	$E^{PR}_{dcb/ao, F}$	$E^{PR,am}_{dcb/oa, F}$	$E^{PR}_{dcb/ao, F}$	$E^{PR,am}_{dcb/oa, F}$
	g Kg <sup>-1</sup>		g Kg <sup>-1</sup>	
AMG	6,3	0,261	1,35	0,056
AG	9,82	0,424	1,73	0,075
AM	12,5	0,288	1,05	0,024
AF	14,74	0,392	1,89	0,05
AMF	16,66	0,207	1,25	0,016
Filler	17,8	0,16	1,78	0,016
<b>SOMA</b>		1,731		0,237
íntegra	10,41	1,666	1,58	0,253
<b>Oxalato</b>				
	Contribuição - Fe		Contribuição - Al	
	$E^{PR}_{dcb/ao, F}$	$E^{PR,am}_{dcb/oa, F}$	$E^{PR}_{dcb/ao, F}$	$E^{PR,am}_{dcb/oa, F}$
	g Kg <sup>-1</sup>		g Kg <sup>-1</sup>	
AMG	6,46	0,267	1,74	0,072
AG	9,9	0,428	3,21	0,139
AM	14,47	0,333	4,93	0,113
AF	17,41	0,463	5,42	0,144
AMF	18,23	0,224	7,41	0,091
Filler	17,11	0,154	7,92	0,071
<b>SOMA</b>		1,869		0,631
íntegra	10,05	1,608	2,87	0,459

**Tabela 8.** Valores de Fe e Al extraídos por DCB e AO nas amostras do tratamento R, já corrigidos para a contribuição dos grãos de PR ( $E^{\text{am,corr}}_{\text{DCB/OA,F}}$ ) e diferença com tratamento C.

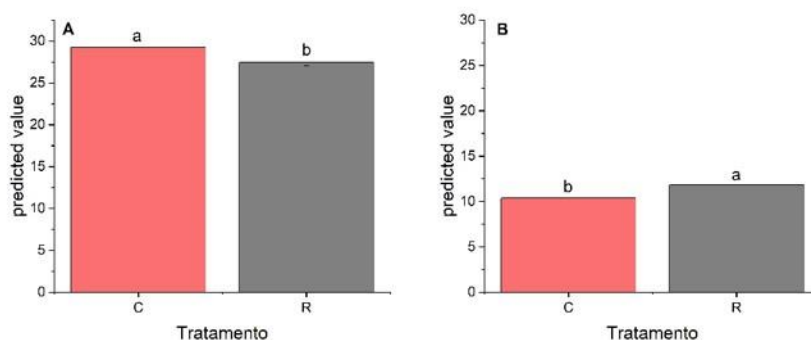
Fração (F)	Fe, DCB			Al, DCB			Fe, OA			Al, OA		
	R	C	R-C	R	C	R-C	R	C	R-C	R	C	R-C
AMG	19,71	21,47	-1,76	9,55	7,72	1,83	1,02	0,86	0,16	0,98	1,62	-0,64
AG	19,55	19,76	-0,21	8,04	4,83	3,21	0,4	0,56	-0,16	0,7	1,13	-0,43
AM	14,6	17,06	-2,46	4,62	4	0,62	0,32	0,45	-0,13	1,12	0,76	0,36
AF	18,35	20,19	-1,84	7,61	6,39	1,22	0,38	0,62	-0,24	1,23	1,13	0,1
AMF	38,65	43,69	-5,04	17,5	17,38	0,12	1,3	1,33	-0,03	2,9	3,23	-0,33
Filler	57,85	59,85	-2	26,25	24,71	1,54	2,73	1,9	0,83	6,43	4,94	1,49
íntegra	23,31	22,77	0,54	9,25	7,67	1,58	1,07	0,6	0,47	1,53	1,63	-0,1



**Figura 4.** Teor de Fe e Al DCB e AO não normalizado, nas classes de tamanho de partículas, onde AMG: areia muito grossa, AG: areia grossa, AM: areia média, AF: areia fina, AMF: areia muito fina. As figuras são representadas por A/B: Referente ao tratamento PR, C/D referente ao tratamento C, E/F referente ao tratamento R.

O  $Fe_{dcb}$  foi maior no controle (C) que no tratamento com pó de rocha (R) (Figura 5), o que sugere que a diminuição do teor de Fe extraído a partir dos grãos do RM foi exageradamente conservativo. Esta hipótese é coerente pois os grãos prístinos de rocha liberam maior quantidade de elementos na fase inicial de dissolução, decaindo para valores menores ao longo do tempo na fase seguinte. Deste modo, os valores de Fe

extraídos a partir dos grãos do PR estão relacionados à primeira fase, enquanto os grãos de PR nas amostras de solo coletadas devem estar na segunda fase, haja vista sua permanência no solo por aproximadamente 5 anos. Outra possível explicação é que a quantidade de PR aplicada ao solo diluiu os óxidos pedogênicos da amostra, que não está sendo compensada pela formação de novos óxidos a partir do PR. Houve apenas efeito significativo do teor total de Fe nas amostras, mas não houve efeito de interação nas frações granulométricas.



**Figura 5.** Efeitos dos tratamentos C e R para a análise de extração de Fe (A) e Al (B) com DCB.

Para o Al, o efeito foi oposto ao do Fe (Figura 5). Este resultado sugere que a dissolução do plagioclásio, que é fonte de Al mas não de Fe, supera a dissolução dos minerais máficos (piroxênios, anfibólios) e acessórios (magnetita, ilmenita) que são fonte de Fe. Esta interpretação parece contrariar as constantes de dissolução (cinética) encontradas na literatura para estes minerais (Tabela 6). No entanto, a maior precipitação de óxidos de Al como produto do intemperismo pode estar associada à maior quantidade de plagioclásios no diabásio, em relação aos minerais máficos. (GILL, 2010) reporta que nas rochas básicas, embora a augita seja mineral essencial, geralmente sua quantidade é menor que a do plagioclásio.

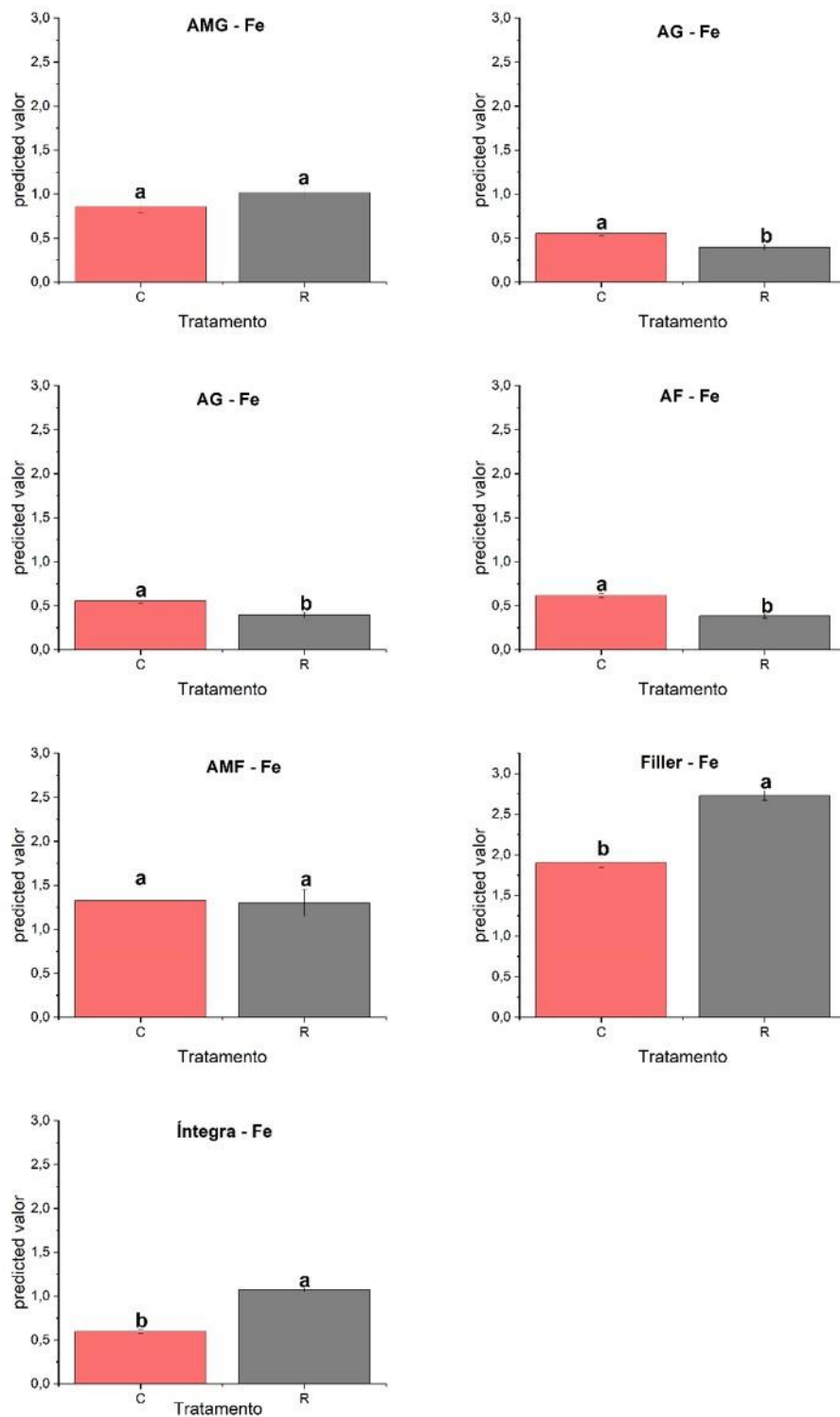
Este resultado pode se dever à contribuição das formas menos cristalinas e recém formadas, para a concentração de Al no extrato de DCB.

Para o extrato OA, houve efeito significativo de interação, e verificou-se o efeito do tratamento em cada nível de granulometria. De acordo com a figura 6, para o elemento

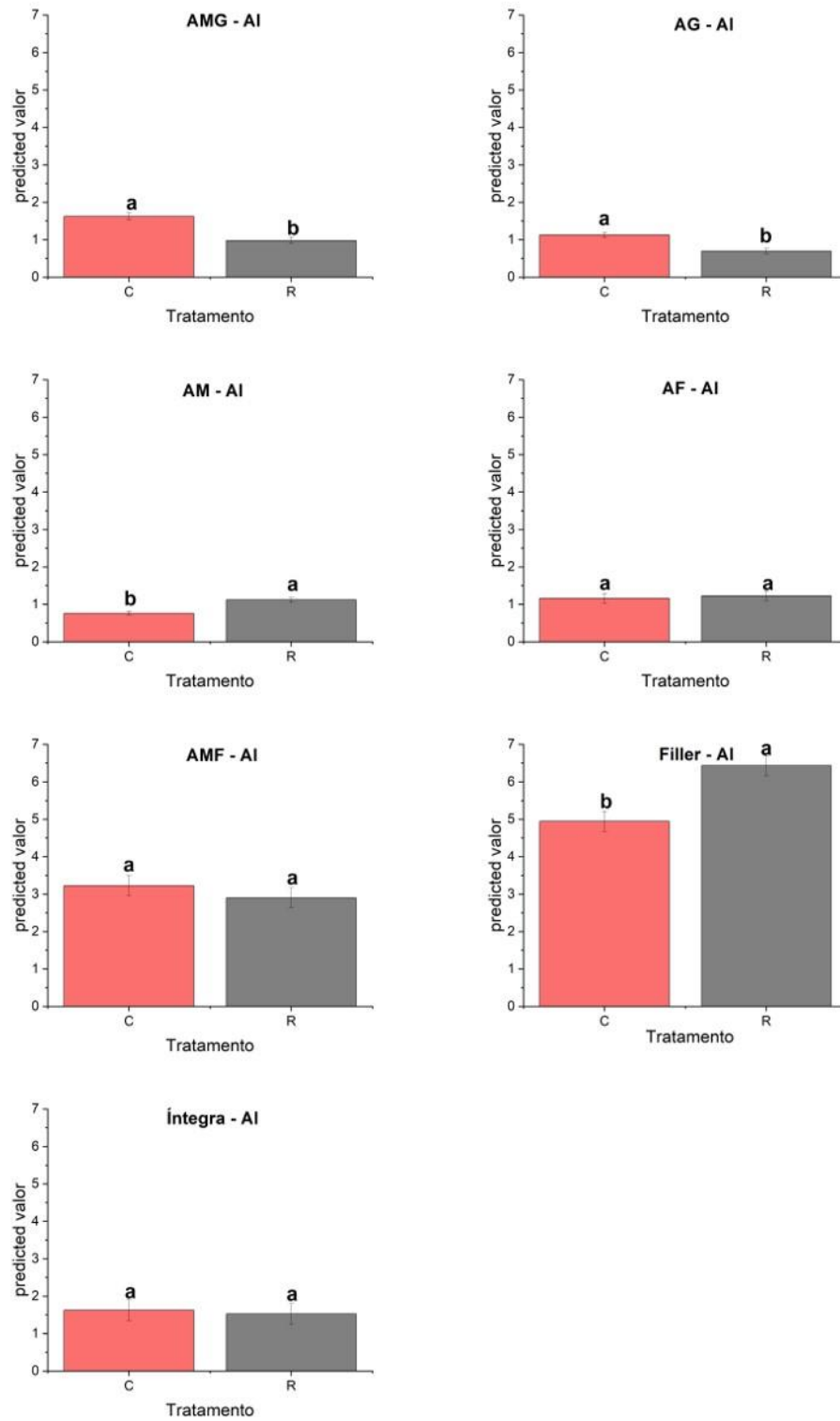
Fe é possível observar que apenas para as frações AMG e AMF não há significância. Para as demais frações o controle possui mais Fe que o tratamento R, e para a fração filler e amostra íntegra o  $Fe_{OA}$  é maior no tratamento R. Novamente, o maior valor deve estar associado ao desconto conservador do valor atribuído à extração direto dos grãos de rocha. Como os valores de Fe e Al são bem menores para os extratos de AO, este desconto teve um impacto maior. Os valores de Fe foram maiores no tratamento C naquelas frações onde a quantidade de diabásio é maior, e, portanto, o desconto é maior. Além disto, outro mecanismo que deve contribuir para este resultado é que o Fe originado nos grãos das frações mais grossas deve precipitar-se nas frações mais finas. De fato, nas frações mais finas a diferença foi significativa e maior para o tratamento R (Figura 6).

Já para o elemento Al, os valores extraídos e sua variação nas classes de tamanho de partículas é diferente do Fe, como observado na figura 7. As frações AF, AMF e amostra íntegra não apresentam diferença estatística entre os tratamentos e a fração AMG apresenta significância, com um valor mais alto para o tratamento C. Apenas as frações AM e filler apresentam uma diferença estatística com valores mais altos para o tratamento com aplicação de pó de diabásio.





**Figura 6.** Efeitos dos tratamentos C e R dentro de cada nível de granulometria para o elemento Fe, extração com AO.



**Figura 7.** Efeitos dos tratamentos C e R dentro de cada nível de granulometria para o elemento Al. Extração AO

O aumento do Fe e do Al na fração filler, se deve à precipitação de fases com baixa cristalinidade, originadas a partir dos minerais dissolvidos nesta fração, que possui maior reatividade, acrescida da quantidade originada nas demais frações.

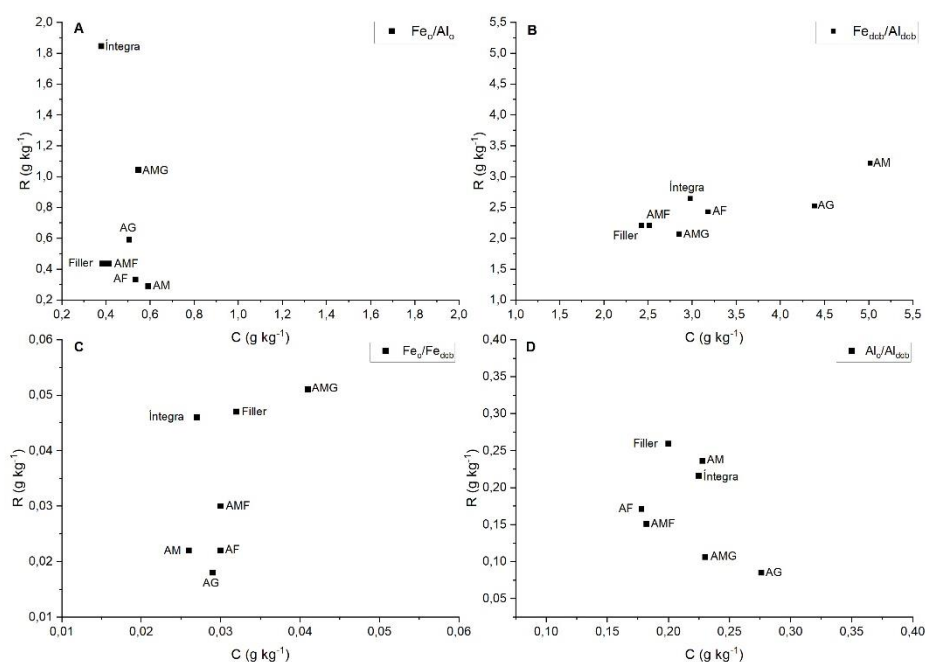
Essas fases de baixa cristalinidade também refletem a dinâmica dos elementos. O Fe e o Al apresentam um comportamento geoquímico diferente. Por exemplo o Fe é encontrado nas formas de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em solos, e o Al, apenas na forma  $Al^{3+}$ . Esta particularidade imprime reatividade e mobilidade diferentes para estes elementos. Além disto, o Fe é absorvido pelas células vivas em maior quantidade que o Al (MELO; ALLEONI, 2016). Por outro lado, o raio iônico parecido entre o  $Fe^{3+}$  e o  $Al^{3+}$  permite grande substituição isomórfica do alumínio nos óxidos de Fe (por exemplo, até 33 mol% na goethita). A formação destes minerais com baixa cristalinidade está relacionada com a intensidade com que os elementos Fe e Al são liberados dos minerais primários, pois se a taxa de liberação for intensa e rápida para que a atividade do elemento em solução exceda o produto de solubidade, ocorre a precipitação dessas novas fases, que são mais instáveis e mais solúveis que óxidos com alta cristalinidade. (MELO; ALLEONI, 2016).

Sendo assim, os dados sugerem que houve liberação intensa e rápida (na escala de 5 anos) de Fe e Al, ou seja, houve dissolução de minerais a partir da aplicação do pó de rocha, que são fontes de Al e Fe. Para o elemento Al, a precipitação foi maior, possivelmente em função da maior quantidade de plagioclásio (que é fonte de Al) do que minerais como piroxênios e óxidos de Fe primários. A dissolução de plagioclásio foi descrita no capítulo anterior.

Na figura 8 é possível observar as razões de  $Fe_o/Al_o$  (A),  $Fedcb/Aldcb$  (B),  $Fe_o/Fedcb$  (C) e  $Al_o/Aldcb$  (D). As razões de  $Fe_o/Al_o$ , e  $Fedcb/Aldcb$  estão relacionadas à substituição de Fe por Al, isto é, a ocupação de octaedros nos óxidos de Fe por Al. Para o gráfico A, as frações que apresentam essa dinâmica são AM e AF, apresentando maiores valores para o tratamento C, indicando essa substituição de Fe por Al. Já para o gráfico B, todas as frações apresentam um maior valor no controle indicando a importância dessa substituição.

Para o gráfico C e D, a importância está relacionada a quantidade de cristalinos e amorfos existentes, onde valores baixos da razão indicam a predominância de óxidos cristalinos, com teores baixos de minerais com baixa cristalinidade (Schwertmann et al.,

1982) e valores aproximados a 1, indicam uma maior predominância de óxidos amorfos. Em relação ao gráfico C, as frações AMG, Filler e íntegra apresentaram valores maiores quando comparado ao controle, mostrando a influência do pó de rocha na precipitação destas fases. Já para a figura D, as frações mais relevantes foram AM e filler, mostrando valores maiores que o tratamento C.

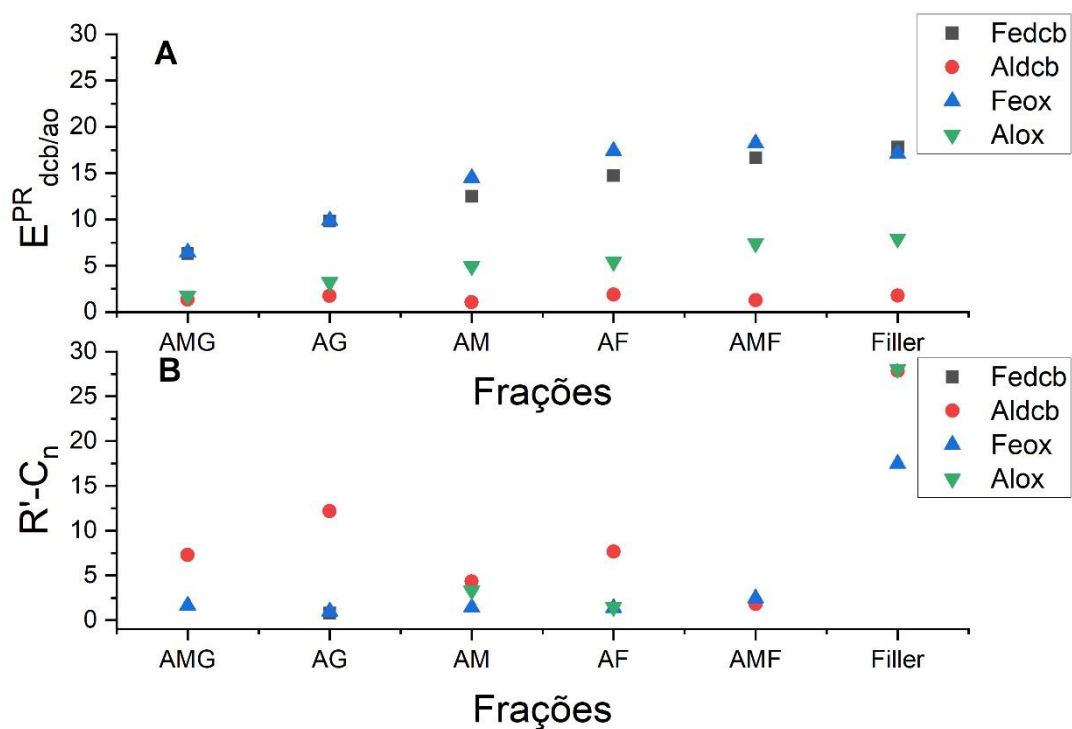


**Figura 8.** A – Razão de Fe<sub>e</sub>/Al<sub>o</sub>. B – Razão Fe<sub>dcb</sub>/Al<sub>dcb</sub>. C – Razão Fe<sub>e</sub>/Fe<sub>dcb</sub>. D – Razão Al<sub>e</sub>/Al<sub>dcb</sub>.

### 3.3.2.2. Valores normalizados

Os valores normalizados para 100%, apresentados na tabela 9, mostram a estimativa de quanto as frações coletadas no campo gerariam de Fe e Al solubilizados por DCB e AO, se o PR se constituísse em 100% de cada fração. Portanto, a figura 9 e a tabela 9 permitem comparar a estimativa de quanto de Fe e Al seriam extraídos, tanto por DCB quanto por AO, dos grãos de pós de rocha prístinos (figura 9A) e após 5 anos aproximadamente, reagindo no solo (Figura 9 B). Na figura 9, é possível perceber melhor o comportamento das frações quando compara o pó de rocha e os dados normalizados neste caso, utiliza-se os dados do tratamento R sem descontar a contribuição do pó de

rocha. Os valores encontrados pela dissolução por AO são maiores que aqueles para dissolução por DCB, ao contrário do obtido para o PR pristino. Os valores negativos devem estar associados a um conjunto de fatores, por exemplo, a diluição da amostra de campo (tratamento C) pela adição do PR no tratamento R, a dissolução de Fe e Al em uma fração e precipitação em outra fração, entre outros. Quando se percebe os valores de DCB, essa dissolução diminui. A dinâmica na diferença dos elementos ainda é enfatizada., pois os dados extraídos da análise de oxalato, mostram os elementos se dissolvendo em uma fração e provavelmente precipitando em outra. Para os dados de dcb, o pó de rocha pode estar diluindo a amostra de solo, visto que a coleta foi realizada em 0,01m.



**Figura 9.** Dados de extração de Fe e Al para pó de rocha pristino (A) e dados de extração com valores normalizados (B).

**Tabela 9.** Valores de Fe e Al extraídos por DCB e AO, sem cálculo de contribuição do pó de rocha, mostrado na Tabela 7, e normalizados.

Fração (F)	Fe, DCB				Al, DCB				Fe, OA				Al, OA				Fator
	$\text{g Kg}^{-1}$																
	R'	C	R'-C	(R'-C) <sub>n</sub>	R'	C	R'-C	(R'-C) <sub>n</sub>	R'	C	R'-C	(R'-C) <sub>n</sub>	R'	C	R'-C	(R'-C) <sub>n</sub>	
AMG	19,97	21,47	-1,50	-5,81	9,60	7,72	1,88	7,28	1,28	0,86	0,42	1,63	1,05	1,62	-0,57	-2,21	3,87
AG	19,97	19,76	0,21	0,78	8,12	4,83	3,29	12,17	0,82	0,56	0,26	0,96	0,84	1,13	-0,29	-1,07	3,70
AM	14,89	17,06	-2,17	-15,17	4,62	4	0,62	4,33	0,65	0,45	0,2	1,40	1,23	0,76	0,47	3,29	6,99
AF	18,74	20,19	-1,45	-8,73	7,66	6,39	1,27	7,65	0,85	0,62	0,23	1,38	1,37	1,13	0,24	1,44	6,02
AMF	38,86	43,69	-4,83	-62,74	17,52	17,38	0,14	1,82	1,52	1,33	0,19	2,47	2,99	3,23	-0,24	-3,12	12,99
Filler	58,01	59,85	-1,84	-32,86	26,27	24,71	1,56	27,86	2,88	1,9	0,98	17,50	6,51	4,94	1,57	28,04	17,86

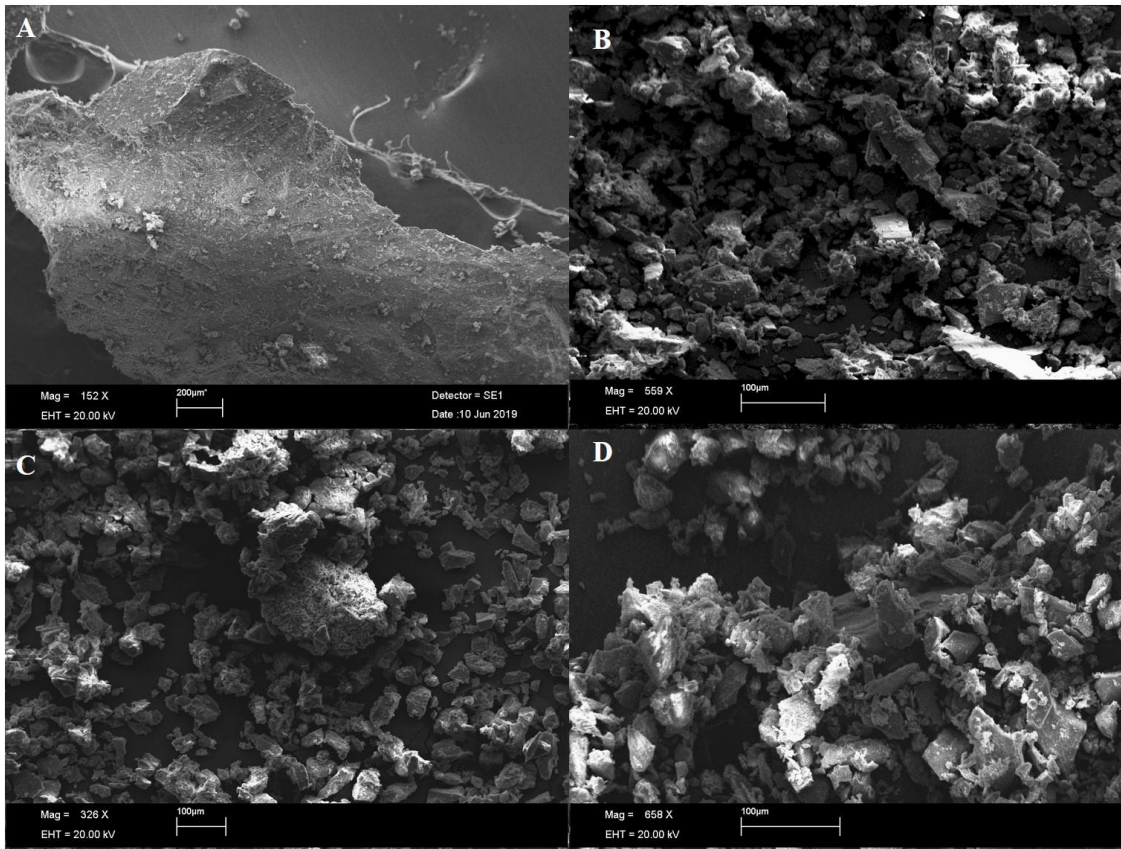
R': Dados obtidos diretamente da extração, sem descontar a porcentagem do pó de rocha.

### 3.3.2.3 MEV

Como citado anteriormente, para que haja liberação dos elementos, é necessário que o grão mineral tenha sua superfície exposta. Com isso, a observação dos grãos do PR pristino foi observada, demonstrando que os grãos do pó de rocha apresentam partículas menores aderidas em sua superfície. Possivelmente, essas partículas quando entram em contato com agentes de intemperismo, irão se solubilizar primeiro, principalmente em função de sua maior área superficial específica.

Na figura 12 A é possível visualizar um grão do pó de rocha pristino, oriundo de amostra íntegra, sem tratamento. Existem partículas menores aderidas na superfície. Porém, quando comparado com a figura 12 B, que representa a fração filler sem tratamento, parece que as partículas aderidas aumentaram, possivelmente em função da separação física. As figuras 12 C e 12 D representam a extração com DCB e Oxalato respectivamente.

Na figura 12 C e 12 D é possível observar uma “limpeza”, nessa superfície aderida nos grãos. Isso ocorre em função da extração que foi realizada. Porém, como esses grãos representam o pó de rocha, a dissolução não é vista com tanta clareza, pois a análise não dissolve minerais.



**Figura 12.** Grão de pó de rocha pristino, sem tratamento, oriundo de amostra íntegra (A), fração filler sem tratamento (B), fração filler com DCB (C) e fração filler com Oxalato (D).

### 3.4 CONCLUSÕES

A distribuição de tamanho de partículas no pó de rocha é bastante importante na sua reatividade no solo,

Os valores de Fedcb foram maiores no Controle que no tratamento com pó de rocha, possivelmente em função do desconto conservador, estimado como contribuição direta dos grãos de pó de rocha à solução de DCB. Além disto, elementos dissolvidos nos grãos das frações mais grossas devem ter se precipitado em frações mais finas. Para o Aldcb os resultados são opostos ao Fe, indicando que a dissolução de plagioclásio (fonte de Al) supera a dissolução de minerais maficos, possivelmente em função de sua maior quantidade.

As fases neoformadas devem ter se concentrado na fração filler.

Os resultados sugerem que houve dissolução significativa em 5 anos de Fe e Al a partir da aplicação do pó de rocha. Para o elemento Al, a precipitação foi maior, possivelmente em



função da maior quantidade de plagioclásio (que é fonte de Al) do que minerais como piroxênios e óxidos de Fe primários. Esses minerais que sofreram dissolução favoreceram a precipitação de minerais com baixa cristalinidade.

Os valores normalizados mostraram que se todas as frações fossem oriundas de grãos de pó de rocha, a dissolução seria maior, e os valores para Al seriam maiores ainda, mostrando a contribuição da dissolução de plagioclásio (fonte de Al) oriunda do pó de rocha. Porém, sabe-se que a presença do Al no solo é um fator de preocupação na agricultura, pois o mesmo é caracterizado como elemento tóxico para as plantas. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho mostram que minerais fonte de Al, assim que intemperizados liberam o elemento para a solução, e o mesmo tem grande potencial para se precipitar em fases oxidicas com pouca cristalinidade, tornando-se indisponível para as plantas.

Nos grãos observados pela análise de Mev foi possível visualizar as feições dos grãos, mostrando que existem partículas que ficam aderidas na superfície, e essas partículas interferem na dissolução, pois irão se solubilizar primeiro.

**REFERÊNCIAS**

- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; DE MORAES, J.L.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- BEERLING, D. J.; LEAKE, J. R.; LONG, S. P.; SCHOLLES, J. D.; TON, J.; NELSON, P. N.; BIRD, M.; KANTZAS, E.; TAYLOR, L. L.; SARKAR, B.; KELLAND, M.; DELUCIA, E.; KANTOLA, I.; MÜLLER, C.; RAU, G. H.; HANSEN, J. Farming with crops and rocks to address global climate, food and soil security. **Nature Plants**, v. 4, p. 138–147. 2018.
- EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 5ª. SANTOS, H.G. DOS.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C. DOS.; OLIVEIRA, V.A. DE.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A. DE.; ARAUJO FILHO, J.C. DE.; OLIVEIRA, J.B. DE.; CUNHA, T.J.F. organizadores. Rio de Janeiro: **EMBRAPA**; 2018.
- FARIA, C. A. Evolução Magmática Do Sill De Limeira: Petrografia E Geoquímica. p. 106, 2008.
- MELO, V.F., UCHÔA, S.C.P., DIAS, F.O., BARBOSA, G.F. Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima. **Acta Amazonica**. 42, 471-476. 2012.
- SOUZA, Fred Newton Silva et al. Efeitos condicionador e nutricional de um remineralizador de solos obtido de resíduos de mineração. **Agri-Environmental Sciences**, v. 3, n. 1, p. 1-14, 2017.
- GAUTIER, J. M.; OELKERS, E. H.; SCHOTT, J. Are quartz dissolution rates proportional to B.E.T. surface areas? **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 7, p. 1059–1070, 1 abr. 2001.
- GILL, R. Basalts and related rocks. **Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide**, p. 20–64, 2010.
- KÄMPF, N. et al. Oxide minerals. **Handbook of soil science**, p. 125-168, 2000.
- KLEBER, M.; EUSTERHUES, K.; KEILUWEIT, M.; MIKUTTA, C.; MIKUTTA, R.; NICO, P. S. Mineral-Organic Associations: Formation, Properties, and Relevance in Soil Environments. **Advances in Agronomy**, v. 130, p. 1–140, 1 jan. 2015.

- KÖPPEN, W. Climatologia: con un estudio de los climas de la tierra. **Fondo de Cultura Econômica**, p. 479, 1948.
- SANTOS, R.D dos, et al. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5. ed. 2005.
- MELFI, A. J.; PICCIRILLO, E. M.; NARDY, A. J. R. Geological and magmatic aspects of the Parana basin - an introduction. **Mesozoic Flood Volcanism of the Parana Basin**, 1988.
- MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo**. [s.l.: s.n.]
- MITCHELL, C. J.; MITCHELL, P.; PASCOE, R. D. Quarry Fines Minimisation: Can We Really Have 10 MM Aggregate With No Fines? 2008.
- PALANDRI, J. L.; KHARAKA, Y. K. A COMPILATION OF RATE PARAMETERS OF WATER-MINERAL INTERACTION KINETICS FOR APPLICATION TO OPEN FILE REPORT 2004-1068 N / A A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics. **Security**, 2004.
- RUIZ-AGUDO, E.; PUTNIS, C. V.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; PUTNIS, A. Mechanism of leached layer formation during chemical weathering of silicate minerals. **Geology**, v. 40, n. 10, p. 947–950, 1 out. 2012.
- SILVA, R. C. da; CURY, M. E.; IEDA, J. J. C.; SERMARINI, R. A.; AZEVEDO, A. C. de; SILVA, R. C. da; CURY, M. E.; IEDA, J. J. C.; SERMARINI, R. A.; AZEVEDO, A. C. de. Chemical attributes of a remineralized Oxisol. **Ciência Rural**, v. 47, n. 11, nov. 2017.
- SINGH, M.; SARKAR, B.; SARKAR, S.; CHURCHMAN, J.; BOLAN, N.; MANDAL, S.; MENON, M.; PURAKAYASTHA, T. J.; BEERLING, D. J. **Stabilization of Soil Organic Carbon as Influenced by Clay Mineralogy**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. v. 148
- VAN OORSCHOT, Ingeborg HM; DEKKERS, Mark J. Selective dissolution of magnetic iron oxides in the acid–ammonium oxalate/ferrous iron extraction method—I. Synthetic samples. **Geophysical Journal International**, v. 145, n. 3, p. 740-748, 2001.
- WHITE, A. F. Quantitative approaches to characterizing natural chemical weathering rates. In: **Kinetics of Water-Rock Interaction**. [s.l.] Springer New York, 2008. p. 469–543.
- WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. The effect of time on the weathering of silicate minerals:

Why do weathering rates differ in the laboratory and field? **Chemical Geology**, v. 202, n. 3–4, p. 479–506, 30 dez. 2003.

WHITE, A. F.; SCHULZ, M. S.; LAWRENCE, C. R.; VIVIT, D. V.; STONESTROM, D. A. Long-term flow-through column experiments and their relevance to natural granitoid weathering rates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 202, p. 190–214, 1 abr. 2017.

ZHANG, Yuting; KALLAY, Nikola; MATIJEVIC, Egon. Interaction of metal hydrous oxides with chelating agents. 7. Hematite-oxalic acid and-citric acid systems. **Langmuir**, v. 1, n. 2, p. 201-206, 1985.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após aplicação de pó de diabásio em campo, depois de 5 anos, foi possível estimar a taxa de dissolução do mineral plagioclásio a partir do elemento Na, que foi perdido do volume de controle.

Nos dois cenários a taxa de dissolução foi parecida, sendo 1165,3 kg de plagioclásio  $\text{há}^{-1}$  para dose de 19 Mg  $\text{há}^{-1}$ , resultando em uma taxa média de 233,07 kg  $\text{há}^{-1} \text{ano}^{-1}$  para P1, e para P2, a dissolução foi de 932,87 kg de plagioclásio  $\text{há}^{-1}$ , resultando em uma taxa média de 186,57 kg  $\text{há}^{-1} \text{ano}^{-1}$ . Os dados também sugerem que o intemperismo de feldspato contribuiu para liberação de Ca e Al.

Os índices de intemperismo CIW, CIA e PIA contribuíram para avaliar a dissolução do pó de rocha em campo, mostrando que os feldspatos favorecem o fornecimento de elementos para o volume de controle.

A distribuição de partículas do pó de rocha se mostrou importante na dinâmica de liberação dos elementos Fe e Al.

Os resultados de Fedcb e Aldcb apresentam uma dinâmica diferente, onde o Fedcb é maior no controle e o Aldcb maior no tratamento com aplicação de pó de rocha, evidenciando que o pó de rocha contribui na dinâmica de liberação destes elementos, e o maior valor de Aldcb possivelmente é oriundo da dissolução de plagioclásio.

Fases mineralógicas com baixa cristalinidade de Fe e Al foram formadas após 5 anos de intemperismo a campo, e se concentraram na fração filler. Para o elemento Al a precipitação foi maior que o Fe, em função da dissolução de plagioclásio. Como o elemento Al é caracterizado como tóxico para as plantas, a preocupação de aplicar fontes de Al no solo é grande, porém, neste trabalho foi possível perceber que o elemento apresenta grande potencial para precipitação de fases oxídicas com baixa cristalinidade, tornando-se indisponível para as plantas. Sendo assim, o pó de rocha contribuiu para a precipitação de novas fases, tanto para o elemento Fe, quando para o elemento Al.

Nos grãos observados pela análise de Mev foi possível visualizar as feições dos grãos, mostrando que existem partículas que ficam aderidas na superfície, e essas partículas interferem na dissolução, pois irão se solubilizar primeiro.