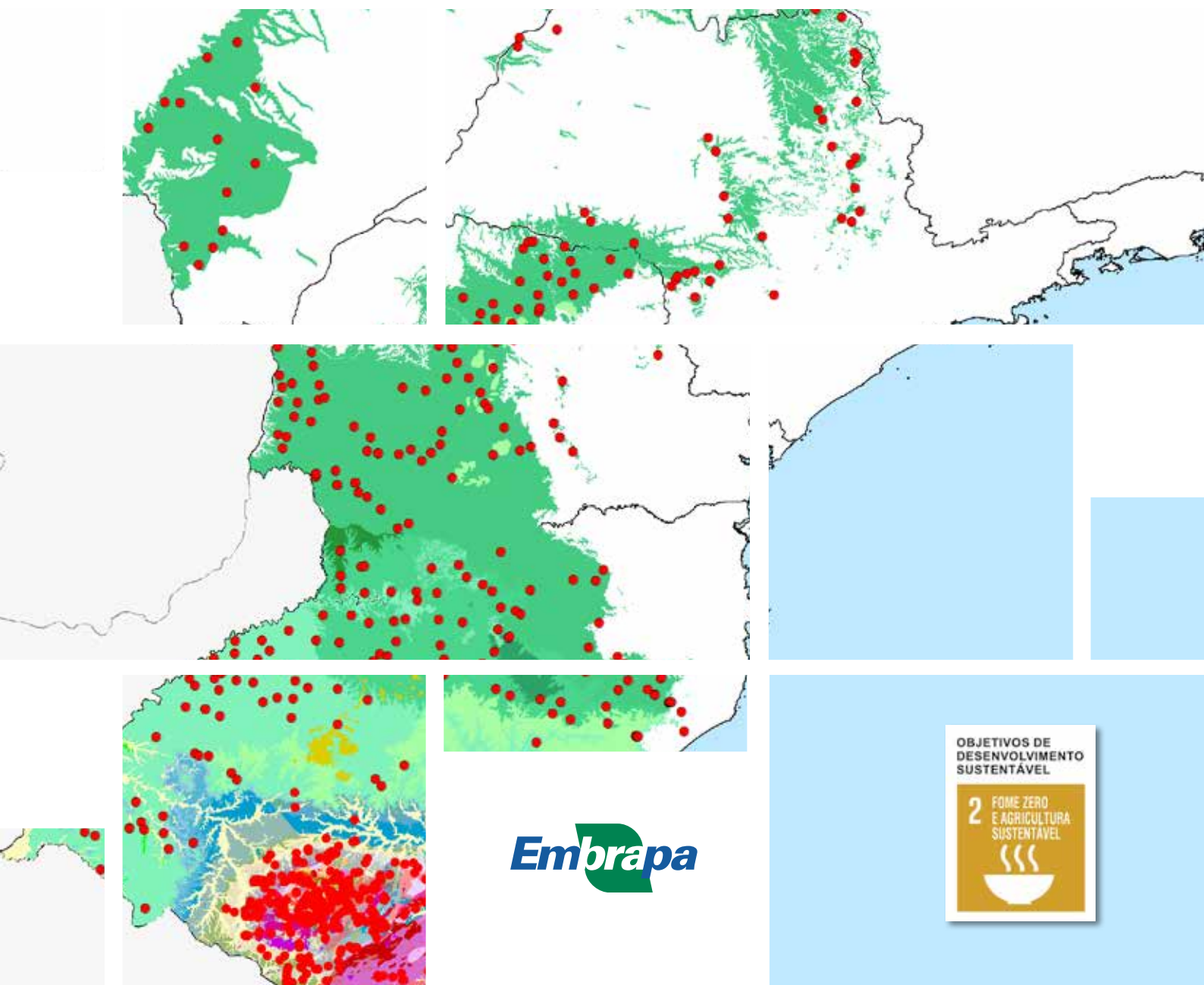


## Micronutrientes e Metais Pesados em Agrominerais: Caracterização de Rochas do Escudo Sul-rio-grandense e da Bacia do Paraná



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Clima Temperado  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**DOCUMENTOS 488**

**Micronutrientes e Metais Pesados em Agrominerais: Caracterização  
de Rochas do Escudo Sul-rio-grandense e da Bacia do Paraná**

*Rosane Martinazzo  
Magda Bergmann  
Carlos Augusto Posser Silveira  
Adilson Luís Bamberg  
Daiane Placido Torres  
Andréa Sander*

Editore(s) Técnico(s)

**Embrapa Clima Temperado**  
BR 392 km 78 - Caixa Postal 403  
CEP 96010-971, Pelotas, RS  
Fone: (53) 3275-8100  
www.embrapa.br/clima-temperado  
www.embrapa.br/fale-conosco

Comitê Local de Publicações

Presidente

*Luis Antônio Suita de Castro*

Vice-Presidente

*Walkyria Bueno Scivittaro*

Secretária-Executiva

*Bárbara Chevallier Cosenza*

Membros

*Ana Luíza B. Viegas, Fernando Jackson, Marilaine  
Schaun Pelufê, Sônia Desimon*

Revisão de texto

*Bárbara Chevallier Cosenza*

Normalização bibliográfica

*Marilaine Schaun Pelufê*

Editoração eletrônica

*Fernando Jackson*

Foto de capa

*Oscar Bertoldo Sherer*

**1ª edição**

Obra digitalizada (2020)

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Embrapa Clima Temperado

---

M626 Micronutrientes e metais pesados em agrominerais:  
caracterização de rochas do Escudo sul-rio-grandense  
e da Bacia do Paraná / Rosane Martinazzo... [et al.]. –  
Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2020.  
49 p. (Documentos / Embrapa Clima Temperado,  
ISSN 1516-8840 ; 488).

1. Fertilidade do solo. 2. Fertilizante. 3. Rocha.  
4. Recurso mineral. 5. Metal pesado. 6. Microelemento.  
I. Martinazzo, Rosane. II. Série.

CDD 668.62

## Autores

### **Rosane Martinazzo**

Engenheira-agrônoma, doutora em Ciências do Solo, pesquisadora da Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS.

### **Magda Bergmann**

Geóloga, mestre em Geologia, pesquisadora do Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Porto Alegre, RS.

### **Carlos Augusto Posser Silveira**

Engenheiro-agrônomo, doutor em Agronomia, pesquisador da Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS.

### **Adilson Luís Bamberg**

Engenheiro agrícola, doutor em Agronomia, pesquisador da Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS.

### **Daiane Placido Torres**

Bacharel em Química, doutora em Ciências (Química Analítica), analista da Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS.

### **Andréa Sander**

Geóloga, mestre em Geociências, pesquisadora do Serviço Geológico do Brasil (CPRM), professora na Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Porto Alegre, RS.



## Apresentação

A agricultura do futuro, desafiada pela crescente demanda global por alimentos, escassez de insumos e pressão ambiental, precisa ser norteadada por tecnologias sustentáveis e ecoeficientes. Neste contexto inserem-se as pesquisas sobre desenvolvimento de insumos, voltados à fertilidade do solo e à nutrição de plantas, a partir de matérias-primas nacionais com baixo custo, segurança, disponibilidade e eficiência produtiva satisfatória.

Dentre os resultados obtidos até o momento encontra-se a base de dados disponibilizada, em parte, neste documento, que contém a caracterização de rochas do Escudo Sul-rio-grandense e do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná quanto aos teores dos elementos zinco, níquel, cobre, molibdênio, arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo, no intuito de identificar fontes com potencial de uso agrícola.

A disponibilização destes dados tem o objetivo de subsidiar pesquisas científicas, políticas públicas e empresas interessadas no desenvolvimento de novos insumos. A apresentação de novas fontes de nutrientes poderá contribuir para a sustentabilidade da agricultura e para a soberania nacional na produção de alimentos, fibras e energia. Indiretamente, este trabalho pode contribuir para o alcance de pelo menos uma das metas dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 2 - Fome Zero e Agricultura Sustentável), que busca, até 2030, garantir sistemas sustentáveis de produção de alimentos, por meio de políticas de pesquisa, de assistência técnica e de extensão rural, entre outras, visando implementar práticas agrícolas resilientes que aumentem a produção e a produtividade e, ao mesmo tempo, ajudem a proteger, recuperar e conservar os serviços ecossistêmicos, fortalecendo a capacidade de adaptação às mudanças do clima, às condições meteorológicas extremas, secas, inundações e outros desastres, melhorando progressivamente a qualidade da terra, do solo, da água e do ar.

Roberto Pedroso de Oliveira  
Chefe-Geral  
Embrapa Clima Temperado



## Sumário

|                            |    |
|----------------------------|----|
| Introdução.....            | 9  |
| Metais pesados .....       | 11 |
| Micronutrientes .....      | 13 |
| Metodologia .....          | 14 |
| Resultados.....            | 17 |
| Metais pesados .....       | 17 |
| Arsênio (As).....          | 17 |
| Cádmio (Cd).....           | 22 |
| Chumbo (Pb).....           | 25 |
| Mercúrio (Hg) .....        | 29 |
| Micronutrientes.....       | 32 |
| Zinco (Zn).....            | 32 |
| Níquel (Ni) .....          | 35 |
| Molibdênio (Mo).....       | 38 |
| Cobre (Cu).....            | 41 |
| Considerações finais ..... | 44 |
| Referências .....          | 44 |





## Introdução

A demanda e a produção brasileira de alimentos, fibras e bioenergia e, conseqüentemente, a necessidade de matérias-primas para fertilizantes tem sido crescente (Brasil, 2017; Anda, 2019). Atualmente, a maior parte dessa demanda por matérias-primas para fabricação de fertilizantes é atendida por importação. Em 2018, foram entregues ao consumidor 35.506.301 toneladas de fertilizantes, das quais 77% provenientes de importação (Anda, 2019). Algumas estimativas para 2030 indicam que essa dependência tende a aumentar, se a capacidade produtiva da indústria brasileira de fertilizantes não for ampliada consideravelmente (Fernandes et al., 2010). A insuficiente produção nacional, aliada à instabilidade dos preços no mercado internacional de fertilizantes, fragilizam o posicionamento do Brasil em relação à sustentabilidade de sua produção agrícola e impõem um desafio, na forma da busca de soluções para o setor. Nesse sentido, é importante a adoção de estratégias eficientes para o uso dos insumos disponíveis, dentre as quais se destacam as práticas conservacionistas de manejo do solo, como a rotação de culturas, o uso de plantas cicladoras de nutrientes e o plantio direto, a observância do nível dos nutrientes no solo e das recomendações técnicas para a produção de cada cultura e a utilização de fertilizantes nas formas e doses adequadas às diferentes condições edafoclimáticas, dentre outras. Aliada a isso, a busca por novas fontes de nutrientes, especialmente as de ocorrência nacional, é de grande importância, o que inclui tanto as descobertas de novos depósitos minerais quanto o aproveitamento de coprodutos de processos agroindustriais e da mineração. A utilização dessas matérias-primas, atualmente descartadas pela indústria (Sabalsagaray, 1998; Abisolo, 2009; Mayer, 2009; Martinazzo et al., 2015) ou utilizadas para fins menos nobres, poderia diminuir os custos de produção, devido à oferta de insumos regionais, além de reduzir efeitos negativos ao ambiente, por oferecer destinação ao que geralmente seria considerado passivo ambiental. Dados referentes às quantidades disponíveis de coprodutos no Rio Grande do Sul e no País são escassos, mas algumas estimativas indicam que o uso dessas matérias-primas poderia suprir parte considerável da demanda por fertilizantes (Abisolo, 2009; Martinazzo et al., 2015). No caso de rejeitos da mineração, não há estimativas globais dos tipos de rochas e quantidades geradas, devido ao grande número de empresas nesse setor, e à variabilidade dos recursos minerais por elas explorados. De qualquer forma, é importante salientar que praticamente todos os municípios do País possuem uma ou mais plantas para extração de rochas, seja para a construção civil ou para outras finalidades, as quais geram grandes quantidades de descartes, devido ao processamento do minério, que poderiam ser utilizados na agricultura, desde que atendam as normativas vigentes e apresentem níveis adequados de nutrientes e metais pesados<sup>1</sup>, assim como eficiência agrônômica satisfatória (Brasil, 2016; Blaskowski et al., 2016). Atendidas tais premissas, essas fontes de nutrientes, que neste texto serão chamadas de 'agrominerais', provavelmente serão recomendadas em função das características do agromineral, do solo e da cultura em que será utilizado, e da definição das doses de aplicação. Em geral, a recomendação baseia-se na soma de bases, quando o agromineral corresponde a um remineralizador (Brasil, 2016), ou no teor de um nutriente específico, se o agromineral for registrado como um fertilizante mineral simples (Brasil, 2006). De qualquer forma, é importante considerar que os agrominerais, em geral, são aplicados em doses altas e são fontes multielementares, ou seja, portadores de diversos nutrientes e podem aportar esses elementos em quantidades consideráveis para o sistema solo-planta. Obviamente, a disponibilidade tanto dos nutrientes quanto dos metais pesados depende diretamente dos tipos de minerais constituintes do agromineral em questão e das condições edafoclimáticas em que o mesmo será utilizado. Assim, o conhecimento acerca do potencial de disponibilização desses elementos, mesmo que teórico, auxilia na seleção dos agrominerais alvos para pesquisa e sua possível utilização.

Diversos estudos têm sido conduzidos para avaliar a potencialidade desses materiais como fornecedores de nutrientes para as culturas, e resultados controversos têm sido encontrados. Alguns estudos apontam potencial de uso de alguns agrominerais como fornecedores de potássio (K) (Baerug, 1991a; Coroneos et al., 1995; Bakken et al., 2000; Nunes et al., 2014;), cálcio e magnésio (Ca, Mg) (Baerug, 1991b; Bamberg et al., 2011), fósforo (P) (Stamford et al., 2005) e outros elementos (Weerasuriya et al., 1993). Barak et al. (1983)

<sup>1</sup> Embora alguns elementos avaliados no presente estudo não sejam considerados metais pesados pela conceituação química (ex.: arsênio), ao longo do texto será utilizado o termo 'metal pesado', por ser adotado na legislação brasileira de fertilizantes, condicionadores e remineralizadores de solo, substratos para plantas, entre outros insumos agrícolas.

relataram melhora significativa na nutrição de ferro (Fe) em amendoim cultivado em solo calcário de Mitzpeh Massua, Israel, utilizando basalto e tufo. Estudos realizados por Barbosa Filho et al. (2007), com as rochas ultramáfica alcalina e brecha alcalina em Latossolo Amarelo distroférico, com textura arenosa, e Latossolo Vermelho distroférico, com textura franco argilosa, em Santo Antônio de Goiás - Goiás, demonstraram que o arroz de terras altas responde significativa e positivamente à aplicação de K proveniente dessas fontes quanto à produtividade de grãos, produção de massa de matéria seca e número de panículas/planta. No entanto, a magnitude dessa resposta variou conforme a fonte e a dose da rocha silicática, tendo a ultramáfica alcalina demonstrado desempenho similar ao KCl. Efeitos indiretos também têm sido citados, em especial no aumento da eficiência de uso dos nutrientes P e K, quando da aplicação de rochas sedimentares (folhelhos cálcico-carbonosos) (Araújo, 2011; Vignolo, 2011; Denardi, 2012) e silicáticas (migmatito) (Malagi, 2011), possivelmente em função dos processos de sorção/dessorção mediados pelo silício (Carvalho et. al., 2001). Pillon e Silveira (2011) observaram que a aplicação de diferentes fontes de fósforo (fosfatos naturais sedimentares nacionais) e de potássio (fonolito e migmatito), em superfície, em sistema de plantio direto com rotação de culturas, foi eficiente em manter e/ou elevar as produtividades de milho, soja, feijão e trigo, e ao mesmo tempo elevar os teores de P e K (extraídos por Mehlich) nas camadas de 0-5 cm e 5-10 cm de um Latossolo Vermelho-amarelo.

No entanto, outros estudos contestam os benefícios da aplicação de agrominerais como fertilizante (Bakken et al., 2000; Bolland; Baker 2000; Ramezani et al., 2013). Ramezani et al. (2013) realizaram estudo com uma rocha vulcânica disponível comercialmente (SEER Centre, Perthshire, Escócia), em condições de campo, na região de Uppsala, Suécia, em três tipos de solo com trigo no primeiro ano (efeito imediato) e com espécies forrageiras, no terceiro ano (efeito residual), porém não observaram efeitos positivos no crescimento das plantas, na absorção de nutrientes ou na microbiota do solo.

As principais objeções em relação ao uso de agrominerais se devem à sua solubilidade, geralmente baixa, com conseqüente baixa disponibilidade dos nutrientes para as plantas, além da dificuldade prática de se aplicar elevadas doses e da presença de minerais inertes (ex.: quartzo), os quais causam efeito de diluição dos nutrientes (Harley; Gilkes, 2000; van Straaten, 2007). Outras questões relevantes incluem a granulometria do material, o clima da região e o estado nutricional do solo. De modo geral, quanto menor o tamanho das partículas minerais, quanto maior o regime pluviométrico e a temperatura média da região, e quanto menor o teor disponível do nutriente no solo, maior será a probabilidade de dissolução mineral e liberação dos nutrientes.

Nos estudos citados, assim como em inúmeros outros estudos disponíveis na literatura científica nacional e internacional, percebe-se que a eficiência agrônômica dos agrominerais, tal como ocorre com outros insumos agrícolas, depende de suas características químicas e mineralógicas, das condições edafoclimáticas e da cultura teste. Apesar disso, a seleção de agrominerais promissores para o desenvolvimento de novos insumos passa, primeiramente, pelo conhecimento acerca da diversidade geológica disponível regionalmente. Este estudo insere-se nesse contexto, buscando disponibilizar base de dados relativa aos teores totais de micronutrientes e de metais pesados presentes em rochas do escudo do Rio Grande do Sul e do Grupo Serra Geral, que abrange as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste, no intuito de verificar se existem agrominerais com potencial de fornecimento dos micronutrientes zinco (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu) e molibdênio (Mo) aos cultivos agrícolas e/ou risco de contaminação do solo por metais pesados como arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb). Considerou-se o teor total dos elementos presente nas amostras avaliadas e buscou-se traçar uma relação entre esses teores e os de minerais presentes nas rochas que portam as maiores concentrações de micronutrientes ou metais pesados. O objetivo foi verificar se esses agrominerais podem ser considerados fontes potenciais de micronutrientes ou apresentam riscos ao uso. Adicionalmente, inferências sobre a possível liberação dos elementos, a qual está condicionada à coordenação dos mesmos na estrutura cristalina dos minerais, também foram contempladas neste trabalho.

## Metais pesados

O termo metal pesado pode variar de acordo com a bibliografia consultada. Em geral, os metais pesados são definidos como os elementos que possuem densidade específica maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$  (Jarup, 2003). No entanto, de acordo com Duffus (2002), existe pouca relação entre densidade e qualquer um dos vários conceitos físico-químicos usados para definir “metais pesados” e a toxicidade ou ecotoxicidade atribuída a esses elementos. Assim, conceituações mais amplas englobam aspectos ambientais e toxicológicos, incluindo características como espécie química, biodisponibilidade, bioconcentração e amplificação biológica (Lima; Merçon, 2011).

Os metais pesados estão presentes naturalmente nos ecossistemas terrestres e aquáticos, mesmo na ausência de perturbação antrópica. O aumento da concentração desses elementos pode ocorrer tanto em razão de processos naturais, quanto por ação antropogênica (Guilherme et al., 2005). De acordo com dados de Kabata-Pendias; Pendias (2001), compilados por Guilherme et al. (2005), a fonte natural de metais pesados é o intemperismo das rochas, enquanto as fontes antropogênicas estão associadas, principalmente, às atividades industriais e de mineração, além da geração de efluentes domésticos.

Alguns insumos agrícolas também representam uma possível fonte de contaminação por metais pesados (Guilherme et al., 2005; Malavolta, 2006). Cabe salientar que não somente a concentração desses elementos nos insumos, mas também a dose aplicada e os teores naturalmente encontrados no solo do local de aplicação devem ser levados em consideração quando se pretende calcular a carga de metais pesados que está sendo adicionada e estimar o potencial de risco ambiental.

Existe grande variabilidade nos teores de metais pesados nas rochas, conforme pode ser observado na Tabela 1, e isso se deve às diferentes espécies e proporções relativas dos minerais que as constituem. Paralelamente, inúmeros fatores de solo, planta e processos industriais, entre outros, podem interferir na disponibilidade dos metais pesados das rochas para o sistema solo-planta. Por esses motivos, o estabelecimento de limites máximos de metais pesados em rochas para uso na agricultura é extremamente complexo, porém necessário para impedir o registro de produtos derivados de rochas impróprias para uso como insumo agrícola.

**Tabela 1.** Valores de referência para arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr) e mercúrio (Hg) na crosta terrestre, em rochas e em solos do Brasil, e valores orientadores (prevenção e investigação) para gerenciamento ambiental de solos, de acordo com a legislação brasileira. Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

| Valores de Referência      | Tipo de rocha / Local   | As     | Cd         | Pb        | Co       | Cu          | Cr          | Hg           | Referências   |
|----------------------------|-------------------------|--------|------------|-----------|----------|-------------|-------------|--------------|---|
| mg kg <sup>-1</sup>        |                         |        |            |           |          |             |             |              |   |
| Crosta terrestre<br>Rochas | Ultramáficas            | 1,8    | 0,2        | 12,5-16,0 | 1,0      | 25,0-100,0  | 100,0-200,0 | 0,08         | Taylor (1964); Aubert e Pinta (1977); Wedepohl (1995); van Straaten (2007)  |
|                            | Basalto                 | 2,0    | 0,2        | 5,0-8,0   | 50,0     | 100,0-200,0 | 40,0-600,0  | 0,08         | Aubert e Pinta (1977); Malavolta (2006); van Straaten (2007)                |
|                            | Granodiorito            |        |            |           | 10,0     | 30,0        |             |              | Taylor (1964); Wedepohl (1995); Malavolta (2006); van Straaten (2007)       |
|                            | Granito                 | 1,5    | 0,01-1,6   | 18,0-20,0 | 1,0      | 10,0-20,0   | 2,0-90,0    | 0,08         | van Straaten (2007)   |
|                            | Riolito                 |        | 0,03-0,57  |           |          |             |             |              | Taylor (1964); Aubert e Pinta (1977); Malavolta (2006); van Straaten (2007) |
|                            | Gnaissess               |        | 0,007-0,26 |           |          |             |             |              | Malavolta (2006)  |
|                            | Folhelhos               |        | 0,017-11,0 | 7,0-150,0 | 20,0     | 20,0-200,0  | 26,0-1000,0 | 0,03-3.250,0 | Aubert e Pinta (1977); Malavolta (2006); van Straaten (2007)                |
|                            | Carbonatos              |        | 0,007-0,12 | 9,0       | 4,0      | 15,0        |             | 40,0-220,0   | Malavolta (2006); van Straaten (2007)                                       |
|                            | Fosforitas              | 12,1   | 23,1-980,0 | 7,4       | 6,6      | 20,9        | 176,0       |              | Bech et al. (2010); Malavolta (2006)  |
|                            | Gabro                   |        |            |           | 55,8     | 71,1        | 285,9       |              | ODP (2007)  |
| Solos                      | Minas Gerais            | 8,0    | <0,4       | 19,5      | 6,0      | 49,0        | 75,0        | 0,1          | Mello e Abraão (2013)   |
|                            | Pará*                   | 1,4    | 0,3        | 4,5       |          | 0,6         | 16,4        | 0,2          | Alleoni et al. (2013)   |
|                            | Mato Grosso e Rondônia* |        | <0,3       | 9,0       | 21,3     | 20,6        | 44,8        |              | Alleoni et al. (2013)   |
|                            | São Paulo               | 3,5    | <0,5       | 17,0      | 13,0     | 35,0        | 40,0        | 0,05         | Lemos et al. (2013)   |
|                            | Espirito Santo*         | <12,83 | <0,13      | <4,54     | 10,21    | 5,91        | 54,13       |              | Paye et al. (2010)  |
|                            | Mato Grosso do Sul*     |        |            | 16,03     | 18,18    | 76,5        | 46,4        |              | Pérez et al. (2013)   |
|                            | Pernambuco*             | 0,6    | 0,7        | 12,0      | 3,5      | 5,0         | 35,0        | 0,116        | Preston et al. (2014)   |
|                            | Rio Grande do Sul*      |        | 0,27-0,48  | 13,0-30,0 | 4,0-49,0 | 7,0-165,0   | 16,0-64,0   | 0,015-0,071  | Brasil (2014)   |
|                            | Fernando de Noronha     |        |            |           | 1,0      | 41,0        | 262,0       |              | Fabrizio Neta (2012)  |
|                            | Prevenção em solos      | 15,0   | 1,3        | 72,0      | 25,0     | 60,0        | 75,0        | 0,5          | Brasil (2009)   |
| Investigação em solos      | Áreas agrícolas         | 35,0   | 3,0        | 180,0     | 35,0     | 200,0       | 150,0       | 12,0         | Brasil (2009)   |
|                            | Áreas residenciais      | 55,0   | 8,0        | 300,0     | 65,0     | 400,0       | 300,0       | 36,0         | Brasil (2009)   |
|                            | Áreas industriais       | 150,0  | 20,0       | 900,0     | 90,0     | 600,0       | 400,0       | 70,0         | Brasil (2009)   |

\*Valores de referência de qualidade (VRQ) no percentil 75.

## Micronutrientes

Os micronutrientes boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn) são os oito micronutrientes essenciais para o crescimento e reprodução das plantas, sendo que a maioria deles também é para a nutrição animal e humana. Além dos micronutrientes considerados essenciais, cobalto (Co), selênio (Se), silício (Si), sódio (Na) e vanádio (V) são micronutrientes considerados benéficos. Com exceção de fontes de boro (boratos), a maioria dos micronutrientes é extraída de minerais metálicos e de minérios. Poucas fontes são exploradas com o objetivo de extrair micronutrientes; a maioria deles são subprodutos de operações de mineração e de processamento metalúrgico de minerais destinados a outros fins, especialmente metais (van Straaten, 2007).

As principais fontes de micronutrientes nos solos são os minerais e as rochas, sejam ígneas, sedimentares ou metamórficas, variando grandemente quanto ao tipo, concentração e solubilidade (Deer et al., 1992; van Straaten, 2007). Os processos de intemperismo físico, químico e biológico são as principais rotas de liberação de nutrientes. A disponibilidade de micronutrientes para as plantas é, portanto, função de complexas interações de solubilização de minerais e rochas, da forma e mobilidade dos micronutrientes na solução e dos constituintes do solo nos quais o nutriente pode ser retido (van Straaten, 2007). Cabe salientar, no entanto, que nos últimos anos o aporte de micronutrientes provenientes de operações industriais e agrícolas para os solos também tem sido significativo. A utilização agrícola de esterco de animais, cuja dieta é baseada em rações enriquecidas com Zn, Cu, Mn e Fe, e a aplicação de fungicidas que contêm Cu são exemplos de fontes desses elementos (Mattias, 2006; Casali et al., 2008; De Conti et al., 2016). Quando aplicados em excesso, os micronutrientes podem se acumular no solo e causar toxidez nas plantas, com efeitos tão negativos quanto as deficiências. Em solos de alguns vinhedos franceses, em que fungicidas ricos em Cu (micronutriente presente na calda bordalesa) foram aplicados por várias décadas, observou-se aumento das concentrações de Cu de aproximadamente 20 mg kg<sup>-1</sup> para 100 até 1.500 mg kg<sup>-1</sup> (Ure; Berrow, 1982; Besnard et al., 1999). No Brasil, esse problema também foi diagnosticado em vinhedos da Serra Gaúcha (Casali et al., 2008).

Apesar de casos pontuais de elevados teores de micronutrientes (Casali et al., 2008; Tiecher et al., 2016; De Conti et al., 2016), solos agrícolas de diversos estados brasileiros, bem como de diversos países tropicais, apresentam baixa disponibilidade desses elementos (Abreu et al., 1997; Davies, 1997; Oyinlola; Chude, 2010), especialmente aqueles de baixa fertilidade natural e com baixos teores de matéria orgânica (Lopes; Guilherme, 1992; Altmann; Pavinato, 2001).

Em função disso, os micronutrientes têm despertado interesse crescente do setor de fertilizantes no Brasil, o que, de acordo com Abreu et al. (2007), justifica-se pelos seguintes motivos principais: a) início da ocupação de áreas com solos deficientes em micronutrientes (ex.: região do Cerrado); b) aumento da produtividade de inúmeras culturas, com maior remoção e exportação de nutrientes; c) deficiências induzidas pelo manejo inadequado da calagem; d) utilização de formulações de fertilizantes NPK concentrados, reduzindo o conteúdo incidental de micronutrientes nesses produtos; e) aprimoramento das análises de solo e foliares como instrumento de diagnose de deficiências de micronutrientes. Adicionalmente, Cakmark (2002) e Rattan et al. (2009) ressaltam que a intensificação dos cultivos tem notoriamente aumentado as deficiências de micronutrientes nos alimentos em nível mundial e, conseqüentemente, nas populações de diversos países, com ênfase nos elementos zinco (Zn) e ferro (Fe). Corroborando essa observação o estudo de Garvin et al. (2006), que demonstra significativa correlação negativa entre teores de zinco, ferro e selênio (Se) em grãos de trigo e o rendimento e data de lançamento das cultivares entre os anos de 1920 a 2000.

Nesse sentido, a utilização de fontes multinutrientes, que apresentem micronutrientes em sua constituição, nos cultivos agrícolas, pode contribuir não apenas para o aumento da produtividade, mas especialmente para a melhoria da qualidade dos alimentos produzidos, sendo inclusive considerada uma estratégia de biofortificação, necessidade premente para a redução da insegurança nutricional observada em diversos países (Cakmak, 2002; Rattan et al., 2009; Dimkpa, Bindraban, 2016; Cakmak; Kutman, 2018; Adeniyi; Agoreyo, 2018).

## Metodologia

A base de dados utilizada para este estudo consiste em uma compilação de resultados de análises litoquímicas fornecidos pelo Serviço Geológico do Brasil - CPRM (Superintendência de Porto Alegre), representativa de boa parte dos tipos de rochas que ocorrem nas regiões Sul e Sudeste do país. Cabe salientar que essas rochas tendem a apresentar quimismo semelhante ao de rochas de mesma afiliação que ocorrem em outras regiões brasileiras. Complementam a base de dados resultados de litoquímica de um banco de rochas amostradas pela Embrapa Clima Temperado, que representa 8,7% do total de amostras avaliadas neste estudo.

As amostras foram analisadas no laboratório Acme Analytical Laboratories Ltda., Vancouver, Canadá, para caracterização química (teores totais dos elementos). A abertura foi feita por fusão com metaborato/tetraborato de lítio, seguida por digestão em ácido nítrico. Os métodos de quantificação incluíram ICP OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), para óxidos maiores, e ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), para elementos traços.

O conjunto de dados litoquímicos em questão compreende 1.225 amostras de rochas, sendo 43,9% distribuídas no Escudo Cristalino do Rio Grande do Sul (Figura 1) e 47,3%, ao longo de toda a extensão do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná (Figura 2).

O conjunto de amostras do Escudo Cristalino do Rio Grande do Sul provém do projeto “Investigação de anomalias geofísicas no Escudo Sul-rio-grandense com enfoque em insumos agrícolas” executado pela CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Os dados contemplam a grande geodiversidade dessa unidade geotectônica, e incluem litotipos de afiliação alcalina, como fonolitos, carbonatitos e kimberlitos, rochas máficas e ultramáficas, metassedimentos e sedimentos. Nesse projeto, o objetivo da prospecção realizada pela CPRM foi identificar e caracterizar possíveis jazidas de fosfatos, entre outros bens minerais; assim, a pesquisa incluiu a verificação em campo de anomalias geofísicas como alvos para jazimentos de minerais metálicos. Em decorrência disso, foi necessária a exclusão de algumas amostras com teores anômalos de metais pesados, considerando-se que correspondem a ocorrências de sulfetos, com baixos teores de soma de bases e, portanto, sem interesse para a agricultura. Nesse banco, as rochas ígneas representaram 48,3%, as metamórficas 42,4%, e as sedimentares 9,3% das amostras.

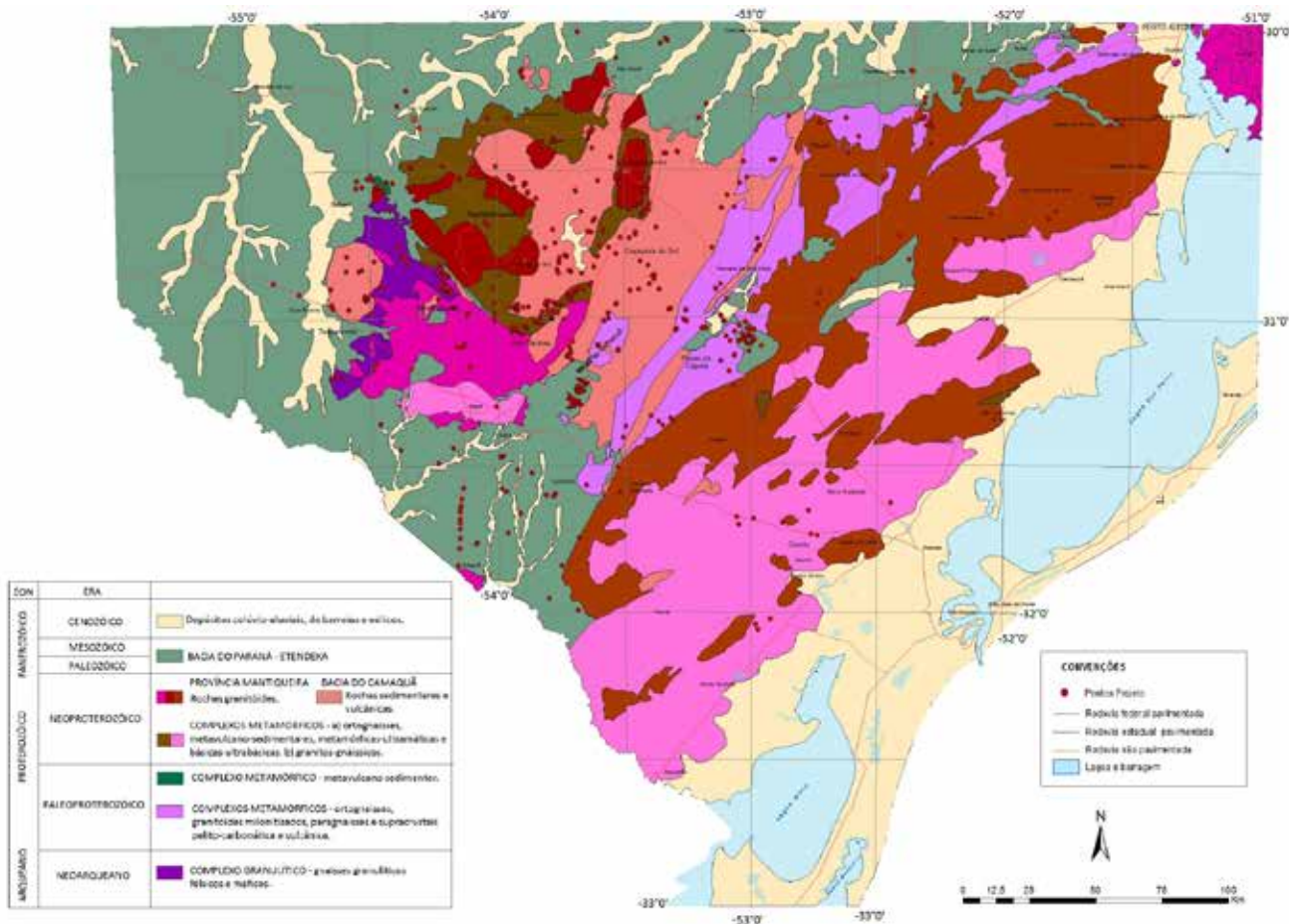
Os dados litoquímicos do Grupo Serra Geral provém de uma pesquisa de caracterização geoquímica de rochas vulcânicas (Nakamura et al., 2003), apresentando os resultados de um conjunto de 93,6% de amostras de rochas basálticas e 6,4% de amostras riolíticas e dacíticas. Entre os basaltos, predominaram como minerais essenciais plagioclásios cálcicos (labradorita e andesina) e piroxênios, minerais suscetíveis ao intemperismo e que podem liberar Mg e Ca, além de Si. Já os dacitos e riolitos diferem dos basaltos pelo conteúdo maior de sílica e dos álcalis K e Na, presentes nos feldspatos potássicos, plagioclásios sódicos (oligoclásio e andesina) e piroxênios, além da presença de quartzo. Além disso, em lobos basálticos, zonas amigdaloides e brechas de topos de derrame, há a ocorrência de zeolitas e calcita, presentes em quantidades que podem apresentar potencial como condicionadores de solos (Bergmann et al., 2013; Bergmann, 2014).

O banco de dados inclui ainda uma minoria de amostras de rochas de corpos do tipo *sills* e diques, que não se enquadram na categoria de rochas vulcânicas, mas que mostram afinidades litoquímicas com os derrames basálticos. Foram excluídas desse banco litoquímico amostras com teores anômalos de metais pesados que, embora tenham apresentado soma de bases alta, apresentam concentrações pouco usuais de sulfetos nos basaltos, ou mesmo efeitos localizados de processos geológicos, como hidrotermalismo e interação dos basaltos com águas do Sistema Aquífero Guarani.

O banco de dados da Embrapa Clima Temperado engloba 43,9% de rochas ígneas (basaltos, basaltos amigdaloides a zeolitas, dacitos, riolitos, carbonatitos e fonolitos), 35,5% de rochas sedimentares (Formação Irati da Bacia do Paraná) e 20,6% de rochas metamórficas (gnaisse, mármores, biotita gnaisse e xistos).

A partir desses dados, realizou-se a distribuição de frequência dos teores de metais pesados (As, Cd, Hg e Pb) e de micronutrientes (Cu, Mn, Ni e Zn), sendo os resultados de cada elemento apresentados a seguir. Gráficos de correlação entre os teores desses elementos e a soma de bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O) também são apresentados, no intuito de identificar rochas promissoras para uso agrícola.

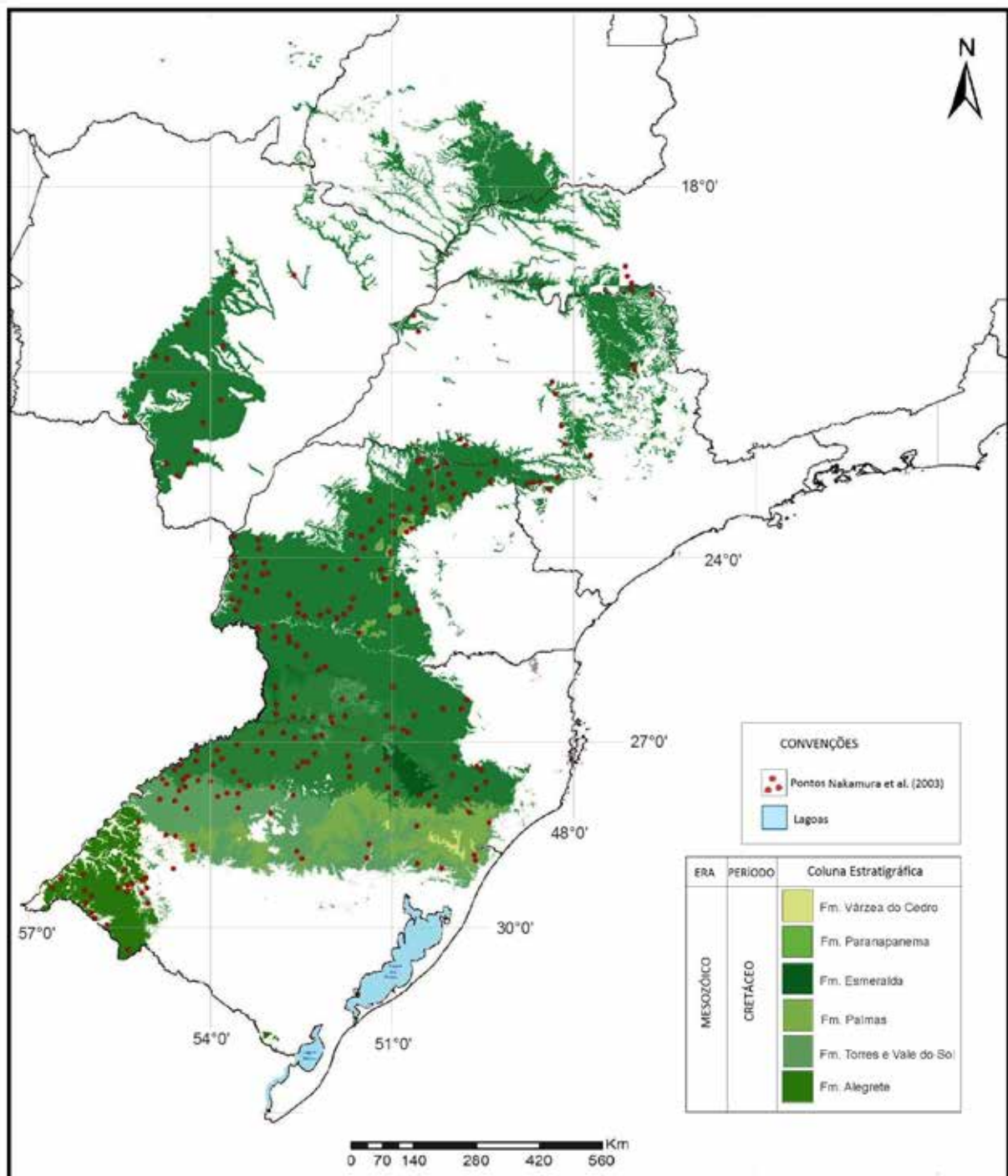
A partir dessa análise estatística descritiva e de informações disponíveis na literatura, estabeleceram-se inferências a respeito do comportamento dos referidos elementos em rochas, as quais serão igualmente discutidas.



**Figura 1.** Distribuição das amostras de rochas do banco de dados do projeto “Investigação de anomalias geofísicas no Escudo Sul-rio-grandense com enfoque em insumos agrícolas”, abrangendo rochas ígneas, sedimentares e metamórficas.

Fonte: Adaptado de Gross et al. (no prelo).





**Figura 2.** Distribuição das amostras do banco de dados de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná.

Fonte: Nakamura et al. (2003). Base geológica adaptada de Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Folhas SE 23, SE 22, SF 23, SF 22, SG 22, SG 21 e SH 22 (CPRM 2004 a, b, c, d, e, f).

## Resultados

### Metais pesados

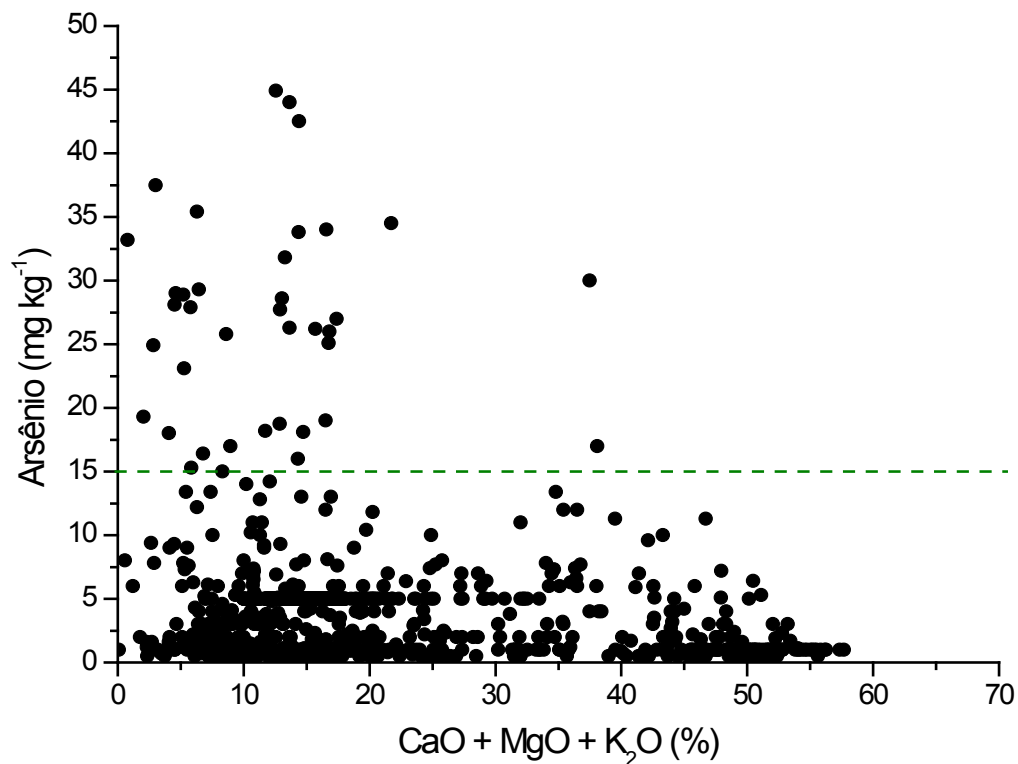
#### Arsênio (As)

O arsênio é um metaloide, isto é, um elemento de propriedades intermediárias entre metais e não-metais. Na crosta terrestre, os teores desse elemento giram em torno de  $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$  e, nas rochas, apresenta grandes variações (Tabela 1). O arsênio inorgânico (iAs) é um carcinógeno de exposição crônica. O efeito tóxico de As e seus compostos diminui na sequência  $\text{As (III)} > \text{As (V)} > \text{MMA} > \text{DMA} > \text{AsB}$  (MMA = monometilarsinato, DMA = dimetilarsinato e AsB = arsenobetaina) (Welz; Sperling, 1999). Devido à alta toxicidade de vários de seus compostos, o elemento foi incluído no grupo dos metais pesados deste trabalho. Para as populações não expostas a arsênio inorgânico por meio de água potável, o arroz é a principal fonte dietética desse contaminante (Meharg et al., 2008), o que reflete a importância do sistema produtivo na segurança do alimento produzido, incluindo nesse caso a qualidade dos insumos utilizados, além do tipo de solo e das práticas de manejo adotadas.

Insumos agrícolas com níveis inadequados de As não devem ser utilizados em áreas de produção de alimentos, especialmente de culturas que apresentam maior absorção deste elemento, como é o caso do arroz.

No presente estudo, o valor máximo observado de As para as rochas consideradas foi de  $44,9 \text{ mg kg}^{-1}$ , embora 90,7% das amostras apresentaram teores entre 0,5 e  $6,05 \text{ mg kg}^{-1}$  e a média geral do conjunto de dados tenha sido  $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figura 3 e Tabela 2). Considerando-se a legislação brasileira vigente (Tabela 3), 94,8% das amostras apresentaram teores abaixo de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , que é o limite máximo admitido de arsênio para os fertilizantes minerais contendo nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários e fósforo (até 5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Brasil, 2006). Para os remineralizadores, o limite é  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  (Brasil, 2016) e, nesse caso, 96,8% das amostras atendem a legislação vigente. Em geral, as rochas que apresentaram teores acima desse limite foram os folhelhos, juntamente com algumas amostras de basaltos, andesitos e gnaisses. Nos basaltos e andesitos do Grupo Serra Geral, os teores mais altos de As correspondem a traços de sulfeto, provavelmente arsenopirita.

Algumas simulações foram realizadas para estimar o número de aplicações para atingir o nível de alerta (NANA) (Amaral Sobrinho et al., 1992), considerando-se uma aplicação anual de  $3 \text{ t ha}^{-1}$  de um agromineral contendo  $10 \text{ mg As kg}^{-1}$  (limite máximo admitido para os fertilizantes minerais contendo N, K, macronutrientes secundários ou com até 5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Nesse cálculo simplificado, considerou-se que 100% do As presente nos minerais constituintes da rocha estaria disponível, e desconsiderou-se qualquer perda durante e após a aplicação (erosão, lixiviação, sorção, degradação) ou, ainda, por exportação do elemento traço pelas plantas, ou seja, o NANA calculado representa o pior cenário em termos de riscos de contaminação do solo. O NANA estimado, considerando os valores de referência para solos do Espírito Santo, que apresenta elevado valor de referência de qualidade ( $\text{VRQ} = 12,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Tabela 1), foi 205, ou seja, seriam necessárias 205 aplicações anuais da rocha considerada nesse exemplo (ou 616 toneladas/ha) para se atingir o limite para ações de prevenção, conforme proposto na Resolução Nº 420 (Brasil, 2009). Para solos com menor VRQ, como o de Pernambuco, por exemplo, o NANA foi 1.344. Sendo assim, considera-se que o risco de contaminação do ambiente e dos alimentos produzidos, com o uso de rochas do grupo acima descrito, é muito baixo ou nulo.



|   |       |
|---|-------|
| Número de amostras (N)                    | 1.213 |
| Média (mg kg <sup>-1</sup> )              | 4,5   |
| Desvio padrão – DP (mg kg <sup>-1</sup> ) | 4,9   |
| Média+DP (mg kg <sup>-1</sup> )           | 9,4   |
| Moda (mg kg <sup>-1</sup> )               | 5,0   |
| Mediana (mg kg <sup>-1</sup> )            | 5,0   |
| Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )       | 0,5   |
| Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )       | 44,9  |

**Figura 3.** Gráfico de dispersão e parâmetros relacionados à análise estatística descritiva do banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense para o elemento arsênio. A linha pontilhada corresponde ao limite máximo de As admitido para remineralizadores.

Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

**Tabela 2.** Distribuição de frequência para o elemento arsênio considerando-se o banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense. Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

| Distribuição de frequência - Teor de As (mg kg <sup>-1</sup> ) |                 |                   |                 |                |                       |              |             |
|--|-----------------|-------------------|-----------------|----------------|-----------------------|--------------|-------------|
| Classes  | Limite Inferior | Medida de posição | Limite Superior | Nº de amostras | Média da classe (ppm) | % classe     | % acumulado |
| Classe 1   | 0,50            | Média 4,51        | 6,05            | 1.100          | 3,43                  | 90,7         | 90,7        |
| Classe 2   | 6,05            | Média + DP 9,37   | 11,60           | 61             | 8,06                  | 5,0          | 95,7        |
| Classe 3   | 11,60           |                   | 17,15           | 19             | 13,89                 | 1,6          | 97,3        |
| Classe 4   | 17,15           |                   | 22,70           | 6              | 18,56                 | 0,5          | 97,8        |
| Classe 5   | 22,70           |                   | 28,25           | 12             | 26,18                 | 1,0          | 98,8        |
| Classe 6   | 28,25           |                   | 33,80           | 8              | 30,58                 | 0,7          | 99,4        |
| Classe 7   | 33,80           |                   | 39,35           | 4              | 35,40                 | 0,3          | 99,8        |
| Classe 8   | 39,35           |                   | 44,90           | 3              | 43,80                 | 0,2          | 100,0       |
| <b>Total</b>   |                 |                   |                 | <b>1213</b>    |                       | <b>100,0</b> |             |

**Tabela 3.** Limites máximos de metais pesados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) admitidos em fertilizantes e remineralizadores.

| Elemento         | Instrução Normativa DAS Nº 27, 05 de junho de 2006<br>(Alterada pela IN SDA nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016) |  |  |       |   |   | Instrução Normativa Nº 5,<br>10 de março de 2016 |  |       |                              |
|------------------|---|--|--|-------|---|---|--|--|-------|------------------------------|
|                  | Fertilizantes minerais<br>contendo P e micronutrientes  |  | Fertiliz. minerais<br>contendo N, K, macro<br>secundários e até 5%<br>$\text{P}_2\text{O}_5$ |       | Corret. de acidez,<br>alcalinidade,<br>sodicidade e escórias<br>silicatadas |   |  | Fertilizantes<br>orgânicos e<br>condicionadores<br>de solo |       | Remineralizadores de<br>solo |
|                  | Teor  | Faixa limite,<br>considerando as<br>fontes de P* |  |       |   |   |  |  |       |                              |
| As               | $\text{mg kg}^{-1}$   | 2,0  | 36,0 a 96,0  | 10,0  | -   | - | 20,0   | -  | 15,0  |                              |
| Cd               | $\text{mg kg}^{-1}$   | 4,0  | 57,0**   | 20,0  | 20,0  | - | 3,0  | -  | 10,0  |                              |
| Cr               | $\text{mg kg}^{-1}$   | 40,0   | 720,0 a 1.920,0  | 200,0 | -   | - | -  | -  | -     |                              |
| $\text{Cr}^{6+}$ | $\text{mg kg}^{-1}$   | -  | -  | -     | -   | - | 2,0  | -  | -     |                              |
| Hg               | $\text{mg kg}^{-1}$   | 0,05   | 0,9 a 2,4  | 0,20  | -   | - | 1,0  | -  | 0,1   |                              |
| Pb               | $\text{mg kg}^{-1}$   | 20,0   | 360,0 a 960,0  | 100,0 | 1.000,0   | - | 150,0  | -  | 200,0 |                              |
| Ni               | $\text{mg kg}^{-1}$   | -  | -  | -     | -   | - | 70,0   | -  | -     |                              |
| Se               | $\text{mg kg}^{-1}$   | -  | -  | -     | -   | - | 80,0   | -  | -     |                              |

\*A faixa de limite de teores de metais pesados foi obtida a partir da concentração de  $\text{P}_2\text{O}_5$  nas fontes de fósforo mais usadas na agricultura - MAP (48%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), DAP (45% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), superfosfato simples (18% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), superfosfato triplo (41% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e fosfatos naturais (24 a 33% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). \*\*Valor máximo admitido na massa total do fertilizante, aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes.

Fonte: BRASIL (2006, 2016).

O As se encontra na natureza tanto na forma elementar como combinado com outros elementos, sendo essa última a forma mais abundante, conforme exemplos de Brown et al. (1999):

- arsênio elementar, [As(0)];
- arseniatos, por exemplo: adelita [CaMgAsO<sub>4</sub>(OH)], clinoclasio [Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)(OH)<sub>3</sub>], calcofilita [Cu<sub>18</sub>Al<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>27</sub>·33H<sub>2</sub>O], duftita [CuPb(AsO<sub>4</sub>)(OH)], hoernesita [Mg<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O], escorodita [FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O];
- arsenitos, por exemplo: armangita [Mn<sub>26</sub>(As<sub>18</sub>O<sub>50</sub>)(OH)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>], ecdemita [Pb<sub>6</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>], finnemanita [Pb<sub>5</sub>(AsO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl], paulmooreita [Pb<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>], trigonita [Pb<sub>3</sub>Mn(AsO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(AsO<sub>2</sub>(OH))];
- sulfetos e arsenietos, por exemplo: arsenopirita [FeAsS], lautita [CuAsS], skutterudita [(Cu, Ni)As<sub>3</sub>], esmaltita [(Co, Ni)As<sub>3-x</sub>];
- sulfosais, como auripigmento [As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>], realgar [AsS], tennantita [(Cu, Fe)<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>];
- elemento traço em minerais, por exemplo, pirita arsênica, onde o As pode ocorrer em inclusões de arsenopirita ou como parte de uma solução sólida, em jarosita [KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>], onde As(V) substitui S(VI), ou em estruturas aniônicas de *hidrotalcita-like*, que têm a fórmula geral [M(II)<sub>1-x</sub>M(III)<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>(A<sup>n-</sup>)<sub>x/n</sub>·mH<sub>2</sub>O, em que M(II) e M(III) são cátions divalentes e trivalentes, respectivamente, e A<sup>n-</sup> representa ânions como CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> e AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

O As pode ocorrer nos estados de oxidação 5<sup>+</sup>, 3<sup>+</sup>, 0, 1<sup>-</sup> e 2<sup>-</sup> em diferentes ambientes geológicos (Moore; Luoma, 1990). Em geral, o As inorgânico reduzido, como o As encontrado em sulfetos, apresenta toxicidade relativamente baixa, porém As inorgânico oxidado (compostos de As<sup>3+</sup> e As<sup>5+</sup>) é significativamente mais tóxico. Ambos As<sup>3+</sup> e As<sup>5+</sup> formam espécies aniônicas quando em solução aquosa, adsorvidas às superfícies minerais ou incorporadas a precipitados, sendo As<sup>5+</sup> adsorvido mais fortemente às superfícies minerais do que o As<sup>3+</sup> e, portanto, menos móvel e potencialmente menos biodisponível (Brown et al., 1999).

A biodisponibilidade e a toxicidade de As, assim como dos demais metais pesados constituintes dos minerais, dependem de sua reatividade, solubilidade, concentração e forma química. Isso reforça a importância de se conhecer não somente o teor total dos elementos presentes em uma rocha de interesse, mas também em qual(is) mineral(is) o elemento se encontra, a sua coordenação atômica (sítio tetraédrico ou octaédrico) e a integridade do mesmo, além das condições edafoclimáticas do local de aplicação e/ou deposição.

No Brasil, um exemplo conhecido de contaminação ambiental por As encontra-se em curso em Paracatu-MG, cidade que abriga a maior mina de ouro a céu aberto do mundo (El País, 2015). No início da exploração, o minério era um saprolito com baixo teor de As, mas, com o avanço da frente de lavra, atingiu-se a rocha fresca, onde ocorrem teores elevados de As e baixos de ouro. Por consequência, grandes volumes de rocha precisam ser extraídos, o que aumenta significativamente os riscos de contaminação, que é agravada também pelo uso de cianeto no tratamento do minério. No local, o ouro encontra-se associado principalmente a um mineral chamado arsenopirita (sulfo-arseneto de ferro), no qual o arsênio é oxidado com facilidade, tornando-se disponível.

Em função disso, é importante salientar que, no emprego de descartes de lavra de minerais metálicos, como sulfetos, em práticas de remineralização de solos, deve haver controle rigoroso da procedência dos materiais na frente de lavra, uma vez que os teores limitantes para elementos como Hg, Cd e As podem ser facilmente excedidos, em resposta a uma ligeira alteração nos teores de minerais metálicos.

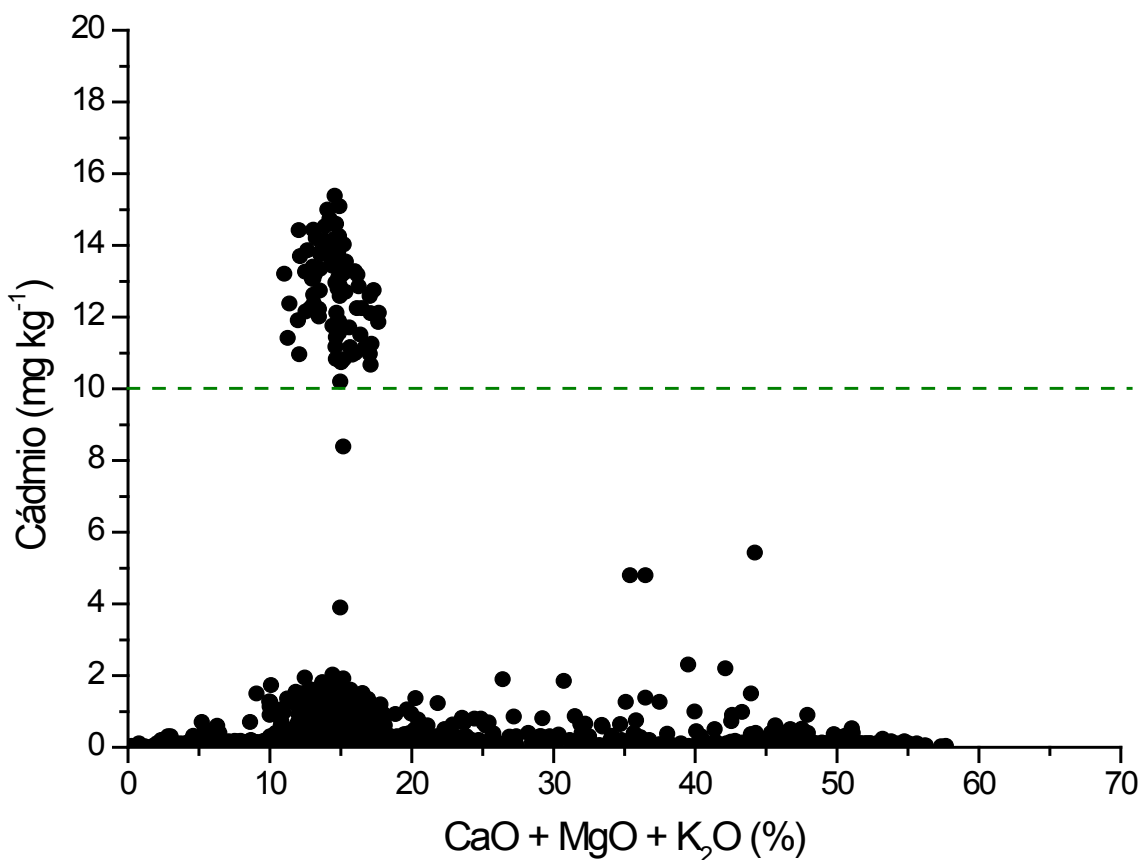
## Cádmio (Cd)

O cádmio é um metal pesado e encontra-se na crosta terrestre em concentração média na ordem de 0,2 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 1). Nas rochas, as fontes mais abundantes são os sulfetos de zinco, esfalerita e wurtzita e minerais secundários como a smithsonita (ZnCO<sub>3</sub>), que pode conter de 0,2 a 5% de Cd (Malavolta, 2006). Rochas sedimentares e fosfatos marinhos podem chegar a concentrações de 500 mg kg<sup>-1</sup> (WHO, 1992; Cardoso; Chasin, 2001). O Cd também pode ser encontrado em quantidades traço na galena, tetraedrita e em vários sulfetos e outros sulfossais (Adriano, 1986). O Cd é quase sempre divalente em todos os compostos estáveis, sendo o CdS (sulfeto de cádmio) o composto mais comumente encontrado. Também forma hidróxidos e complexos com amônia e cianeto, por exemplo, Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>4+</sup> e Cd(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Constitui também uma variedade de amins orgânicas complexas, complexos de enxofre e quelatos. Íons de Cd formam também compostos insolúveis, normalmente hidratados, com carbonatos, arseniats, fosfatos, oxalatos e ferrocianetos (Adriano, 1986).

O cádmio é quimicamente semelhante ao zinco, entretanto apresenta elevada toxicidade. Altas concentrações de Cd no ar, na água e no solo podem ocorrer perto de fontes de emissão industrial, particularmente indústrias de mineração de metais não-ferrosos e refino de metais (Nordberg et al., 2007). Os alimentos também podem ser fontes de Cd, cujos limites máximos permitidos em legislações de alimentos variam de 0,050 a 0,2 mg kg<sup>-1</sup>, em grãos, cereais, vegetais, raízes e tubérculos, e de 0,10 a 1,0 mg kg<sup>-1</sup>, em frutos do mar, rim e fígado de animais (bovinos, ovinos e suínos), sendo esses últimos os alimentos que podem significar contribuições importantes para indivíduos que os consomem em altas quantidades (European Commission, 2014; Codex, 2019). Não obstante, a absorção de Cd pelo trato gastrointestinal é de aproximadamente 5%, exceto em pessoas com dieta restritiva em cálcio, ferro e proteína, o que aumenta sua taxa de absorção (Tsalev; Zaprianov, 1984; Azevedo; Chasin, 2003). Dessa maneira, assim como mencionado para o As, a qualidade dos insumos utilizados na produção agrícola deve ser rigorosamente avaliada, pois está diretamente relacionada à segurança dos alimentos produzidos.

No presente estudo, o valor máximo observado para as rochas consideradas foi de 15,4 mg Cd kg<sup>-1</sup>. Contudo, a média geral do conjunto de dados foi 1,3 mg Cd kg<sup>-1</sup> (Figura 4, Tabela 4), sendo que 92,6% das amostras apresentaram teores de Cd abaixo desse valor e 93% abaixo de 10,0 mg Cd kg<sup>-1</sup>, que é o limite máximo permitido para os remineralizadores (Brasil, 2016). Em geral, as rochas que apresentaram teores acima desse limite foram os basaltos. Nessas rochas o Cd encontra-se provavelmente na titanomagnetita, pois nelas foi observada correlação positiva entre teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de Cd.

Para os fertilizantes minerais contendo nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários e fósforo (até 5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), o limite permitido é 20 mg Cd kg<sup>-1</sup> (Brasil, 2006) e, nesse caso, todas as amostras avaliadas atenderam a legislação, visto que o valor máximo observado foi 15,4 mg Cd kg<sup>-1</sup>, conforme já mencionado.



|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| Número de amostras (N)               | 1.225 |
| Média (mg kg <sup>-1</sup> )         | 1,3   |
| Desvio padrão (mg kg <sup>-1</sup> ) | 3,2   |
| Média+DP (mg kg <sup>-1</sup> )      | 4,5   |
| Moda (mg kg <sup>-1</sup> )          | 0,1   |
| Mediana (mg kg <sup>-1</sup> )       | 0,3   |
| Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 0,01  |
| Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 15,4  |

**Figura 4.** Gráfico de dispersão e parâmetros relacionados à análise estatística descritiva do banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense para o elemento cádmio. A linha pontilhada corresponde ao limite máximo de Cd admitido para remineralizadores.



**Tabela 4.** Distribuição de frequência para o elemento cádmio considerando-se o banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense. Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

| Distribuição de frequência - Teor de Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                 |                   |                 |                |                       |              |             |
|---|-----------------|-------------------|-----------------|----------------|-----------------------|--------------|-------------|
| Classes   | Limite Inferior | Medida de posição | Limite Superior | Nº de amostras | Média da classe (ppm) | % classe     | % acumulado |
| Classe 1  | 0,01            | Média 1,28        | 2,58            | 1.134          | 0,39                  | 92,6         | 92,6        |
| Classe 2  | 2,58            | Média + DP 4,50   | 5,14            | 3              | 4,49                  | 0,2          | 92,8        |
| Classe 3  | 5,14            |                   | 7,71            | 1              | 5,43                  | 0,1          | 92,9        |
| Classe 4  | 7,71            |                   | 10,27           | 2              | 9,29                  | 0,2          | 93,1        |
| Classe 5  | 10,27           |                   | 12,84           | 41             | 11,77                 | 3,3          | 96,4        |
| Classe 6  | 12,84           |                   | 15,40           | 44             | 13,77                 | 3,6          | 100,0       |
| <b>Total</b>  |                 |                   |                 | <b>1.225</b>   |                       | <b>100,0</b> |             |

A estimativa do NANA, considerando-se as mesmas condições descritas acima para o arsênio, com aplicações anuais de 3 t ha<sup>-1</sup> de um agromineral contendo 10,0 mg Cd kg<sup>-1</sup> (limite máximo admitido para remineralizadores), resultou em NANA de 56 para solos de Pernambuco, que apresenta maior VRQ (Tabela 1), ou seja, 56 aplicações anuais da rocha considerada nesse exemplo (ou 168 toneladas/ha) para se atingir o limite para ações de prevenção proposto na Resolução N° 420 (Brasil, 2009), considerando-se as mesmas premissas de cenário extremo citadas para o elemento arsênio. Dentre os metais pesados avaliados neste estudo, o Cd foi o elemento que apresentou menor NANA, possivelmente devido à presença de ocorrências de mineralizações fosfatadas em carbonatitos, e também em carbonatos e outras rochas de origem sedimentar integrantes do banco de dados, bem como à presença de Cd em espinélios nas rochas ígneas, como os basaltos. Além disso, os limites da Resolução N° 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) (Brasil, 2009) para Cd em solos brasileiros são conservadores em relação à legislação internacional (Sousa, 2016). Da mesma forma que para o As, a biodisponibilidade e a toxicidade de Cd dependem de sua reatividade, solubilidade, concentração e forma química. Contudo, mesmo que ocorra a solubilização dos minerais de cádmio para o solo, a disponibilidade para as plantas é relativamente baixa, devido às reações de precipitação e adsorção à fração argila e à matéria orgânica, especialmente em solos com teores elevados dessas frações e que possuem valores de pH acima de 5,5 (Tabela 5) (Malavolta, 2006).

**Tabela 5.** Teor total e solúvel de cádmio em solos contaminados por diferentes fontes.

| Solo            | Fonte de Cd | pH  | Matéria orgânica (%) | Cd (mg kg <sup>-1</sup> ) |         | Relação Solúvel/total (%) |
|-----------------|-------------|-----|----------------------|---------------------------|---------|---------------------------|
|                 |             |     |                      | Total                     | Solúvel |                           |
| Vale Jintsu     | Mina Pb-Zn  | 5,1 | 7,5                  | 3,0                       | 0,119   | 3,97                      |
| Shiphan (campo) | Mina Zn     | 7,8 | 8,6                  | 365,0                     | 0,158   | 0,04                      |
| W Wales         | Mina Pb-Zn  | 4,1 | 12,4                 | 1,4                       | 0,227   | 16,2                      |
| França          | Lodo        | 6,4 | 1,8                  | 80,2                      | 2,652   | 3,31                      |
| Fazenda 1       | Lodo        | 5,1 | 28,4                 | 20,0                      | 0,236   | 1,18                      |
| Fazenda 2       | Lodo        | 6,5 | 26,9                 | 64,2                      | 0,099   | 0,15                      |
| Fazenda 3       | Lodo        | 5,5 | 19,6                 | 59,8                      | 0,250   | 0,43                      |

Fonte: Adaptado de Malavolta (2006)

### Chumbo (Pb)

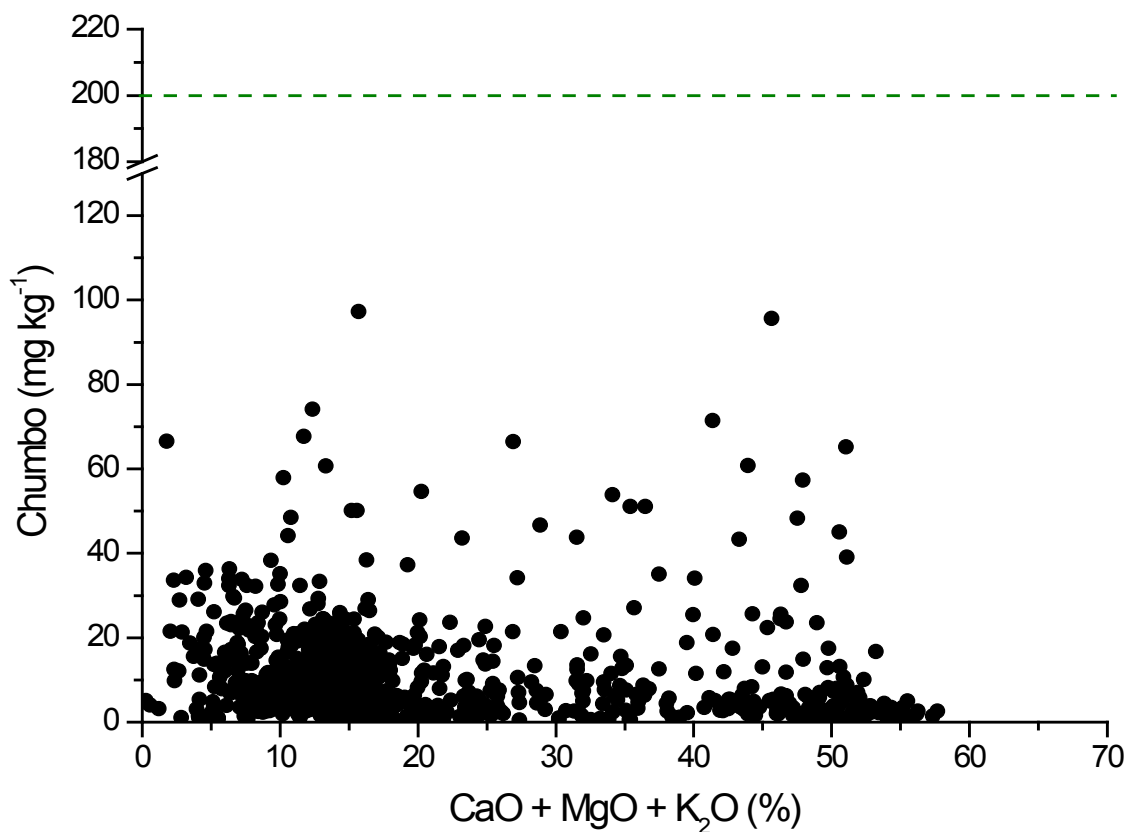
O chumbo ocorre na crosta terrestre em concentrações entre 12,5 e 16,0 mg kg<sup>-1</sup> (Tabela 1), sendo o metal pesado mais abundante no meio ambiente e um dos metais mais largamente usados, estando presente em baterias, revestimento de cabos, ligas, esmaltes cerâmicos e aditivos de combustíveis. Até a década de 1970, quase toda a gasolina utilizada no mundo continha chumbo (Pb) e, em muitos casos, em concentrações acima de 0,4 g L<sup>-1</sup>. Contudo, após a proibição da adição de chumbo tetraetila à gasolina, a exposição diminuiu drasticamente em várias partes do mundo (Skerfving; Bergdahl, 2007). Na alimentação humana, as principais fontes de chumbo são frutas, legumes, raízes, tubérculos, cereais, vísceras e frutos do mar, com limites máximos permitidos em legislações alimentares para vegetais variando de 0,1 a 0,3 mg kg<sup>-1</sup> e em alimentos de origem animal de 0,3 a 1,5 mg kg<sup>-1</sup> (European Commission, 2011; Oliveira et al., 2013; Codex, 2019).

No ambiente, o Pb está presente geralmente no estado de oxidação  $2^+$  em compostos inorgânicos e raramente está presente como Pb elementar; não é sensível à oxidação ou redução nas faixas normais de Eh e pH encontradas nas mais variadas condições geológicas na superfície ou próximas da superfície da terra (Brown et al., 1999). O Pb pode ocorrer como principal elemento em uma ampla variedade de minerais, como sulfatos (anglesita  $[PbSO_4]$ ), carbonatos (cerussita  $[PbCO_3]$ ), sulfeto galena  $[PbS]$ , fosfatos (piromorfita  $[Pb_5(PO_4)_3(Cl,OH,F)]$ ). Ainda uma variedade do mineral pirocloro  $(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$ , que ocorre em alguns carbonatitos (Giovannini, 2013), pode apresentar teores superiores a 50% de Pb, sendo conhecida como chumbo-pirocloro. Enquanto elemento traço, o Pb ocorre especialmente por substituição de  $Ca^{2+}$  e  $K^+$  em apatitas e jarositas contendo Pb (Brown et al., 1999). Quando presente em sólidos cristalinos, tais como a galena ou a piromorfita, o Pb geralmente é menos solúvel, menos móvel e menos biodisponível do que quando presente como espécies sorvidas em superfícies minerais, que podem ser removidas com relativa facilidade para a solução pela redução no pH (de neutro a ácido), o que pode ocorrer no solo ou mesmo quando porções de solo contaminado com Pb são ingeridas por um organismo (van Wijnen et al., 1990). Em solução aquosa, o Pb também se encontra na forma de cátion ( $Pb^{2+}$ ), numa ampla faixa de pH. Assim, sua afinidade por uma dada superfície mineral geralmente aumenta com a elevação do pH (aumento das cargas negativas), podendo estar fortemente ligado (complexos de esfera interna) ao complexo sortivo do solo. Por esse motivo, para valores de pH normalmente observados em solos agrícolas que tiveram correção da acidez, espera-se que a sorção de Pb à superfície mineral tenha papel predominante na dinâmica desse elemento no solo.

Neste estudo, o valor máximo observado para as rochas do banco de dados avaliado foi  $97,3 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ , embora a média geral do conjunto de dados tenha sido  $11,2 \text{ mg Pb kg}^{-1}$  (Figura 5, Tabela 6). Todas as amostras apresentaram teores de Pb abaixo do limite máximo admitido em remineralizadores ( $200,0 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ ) e em fertilizantes minerais contendo nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários e até 5% de  $P_2O_5$  ( $100 \text{ mg Pb kg}^{-1}$ ) (Tabela 3) (Brasil, 2006; 2016).

Vale observar que essa condição se manteve, apesar da afinidade geoquímica entre as rochas fontes de fosfato e afiliadas com Pb. Essa afinidade é verificada tanto nas associações ígneas, em carbonatitos (Bell; Simonetti 1966), como em sedimentares (fosforitas), sendo que os carbonatitos foram um dos alvos do projeto que deu origem ao banco de amostras do Escudo Sul-rio-grandense.

A estimativa do NANA, considerando-se as mesmas condições descritas anteriormente, com aplicações anuais de  $3 \text{ t ha}^{-1}$  de uma rocha hipotética contendo  $100 \text{ mg Pb kg}^{-1}$  (limite máximo admitido para os fertilizantes minerais contendo N, K, macronutrientes secundários ou com até 5% de  $P_2O_5$ ), em um solo com VRQ similar aos de Minas Gerais (VRQ =  $19,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , Tabela 1), resultou em NANA de 490, ou seja, seriam necessárias 490 aplicações anuais da rocha considerada nesse exemplo (ou 1.470 toneladas/ha) para se atingir o limite para ações de prevenção propostas na Resolução N° 420 do CONAMA (Brasil, 2009), considerando-se as mesmas premissas de cenário extremo citadas para o elemento arsênio.



|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| Número de amostras (N)               | 1.000 |
| Média (mg kg <sup>-1</sup> )         | 11,2  |
| Desvio padrão (mg kg <sup>-1</sup> ) | 11,1  |
| Média+DP (mg kg <sup>-1</sup> )      | 22,3  |
| Moda (mg kg <sup>-1</sup> )          | 3,0   |
| Mediana (mg kg <sup>-1</sup> )       | 8,4   |
| Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 0,5   |
| Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 97,3  |

**Figura 5.** Gráfico de dispersão e parâmetros relacionados à análise estatística descritiva do banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense para o elemento chumbo. A linha pontilhada corresponde ao limite máximo de Pb admitido para remineralizadores.

**Tabela 6.** Distribuição de frequência para o elemento chumbo considerando o banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense. Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 202

| Distribuição de frequência - Teor de Pb (mg kg <sup>-1</sup> ) |                 |                    |                 |                |                       |              |             |
|--|-----------------|--------------------|-----------------|----------------|-----------------------|--------------|-------------|
| Classes  | Limite Inferior | Medida de posição  | Limite Superior | Nº de amostras | Média da classe (ppm) | % classe     | % acumulado |
| Classe 1   | 0,50            | Média e Média + DP | 24,70           | 929            | 8,99                  | 92,9         | 92,9        |
| Classe 2   | 24,70           | 11,25 e 22,32      | 48,90           | 53             | 32,96                 | 5,3          | 98,2        |
| Classe 3   | 48,90           |                    | 73,10           | 15             | 58,99                 | 1,5          | 99,7        |
| Classe 4   | 73,10           |                    | 97,30           | 3              | 89,00                 | 0,3          | 100,0       |
| <b>Total</b>   |                 |                    |                 | <b>1.000</b>   |                       | <b>100,0</b> |             |

## Mercúrio (Hg)

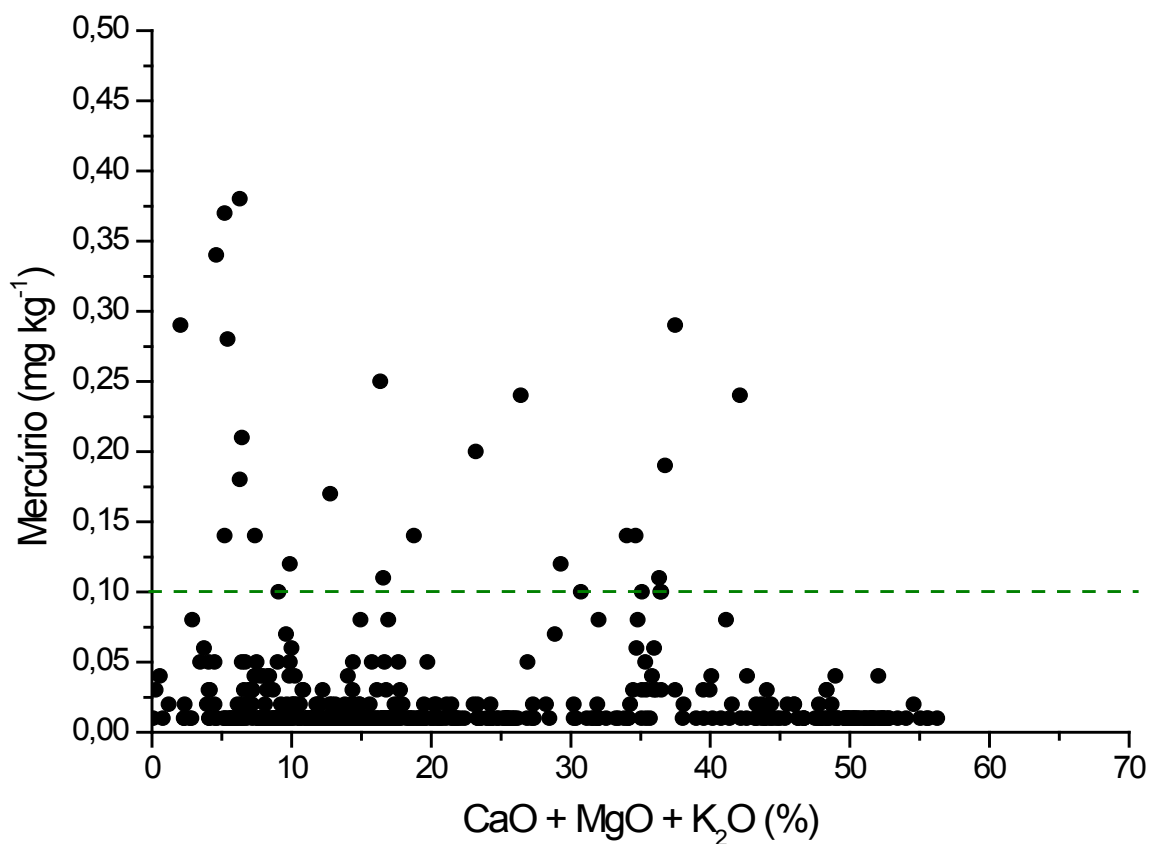
O mercúrio é um metal de transição com baixíssima concentração média na crosta terrestre (0,08 mg kg<sup>-1</sup>, Tabela 1). Apresenta-se na natureza na forma de inclusões microscópicas em minerais e sua única fonte de extração industrial é o sulfeto cinábrio, HgS (Deer et al., 1992). Esse elemento forma amálgamas com metais como Au, Ag e Cd (Azevedo; Chasin, 2003).

O Hg ocorre em três estados estáveis de oxidação: Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>1+</sup> e Hg<sup>2+</sup>. O mercúrio elementar existe na natureza, mas é raro; no entanto, outras formas de Hg podem ser transformadas em Hg elementar. O Hg também ocorre na forma de complexos inorgânicos ou orgânicos, ou como sulfetos e sulfossais estáveis de mercúrio (Adriano, 1986). As fontes naturais mais significativas de mercúrio são a desgaseificação da crosta terrestre, as emissões de vulcões e a evaporação de corpos aquáticos. O mercúrio é encontrado em todos os tipos de rochas, sendo mais frequente em calcário, arenito, serpentinito, andesito, basalto e riolito. O conteúdo de Hg nos minérios mais comuns, resultantes da coexistência em depósitos com cinábrio, metacinábrio e outros minerais à base de Hg é: tetraedrita: 17,6-21%; minérios de cobre cinzas: 14%; wurtzita: 0,03%; estibina: 1,3%; realgar: 2,2%; pirita: 2%; galena: 0,02%; marcassita: 0,07%; prata: 30%; barita: 0,5%; cerussita: 0,1%; calcita: 0,03%; siderita: 0,01%; pirolusita: 2%; óxidos hidratados de ferro: 0,2%; grafite: 0,01% e carvão: 2% (Azevedo; Chasin, 2003).

O mercúrio pode bioacumular-se em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. Proporcionalmente, a concentração se eleva quanto maior for o nível trófico do organismo. A absorção e a acumulação do mercúrio pelos organismos são afetadas pelo estado de oxidação do metal. No solo, a distribuição do mercúrio tem um perfil característico e sua mobilidade é condicionada pelo potencial de oxirredução, pH, drenagem e tipo de solo, além de outros fatores. Ele forma complexos muito solúveis com o enxofre, presentes nos aminoácidos e proteínas, e complexos de solubilidade relativamente baixa com ácidos húmicos. Assim, sua mobilidade para camadas profundas do solo é pequena e depende também da sua redução por processos químicos, microrganismos, plantas e outros organismos vivos ou da transformação em compostos de Hg voláteis (Azevedo; Chasin, 2003). Todas as formas de mercúrio induzem efeitos tóxicos em espécies mamíferas, incluindo o ser humano. A extensão e os efeitos adversos induzidos pelo Hg dependem da sua forma e concentração, do tempo da exposição e da via de entrada ou rota (ingestão, inalação, absorção e/ou contato dérmico). A fonte mais importante de exposição ao mercúrio é a ingestão de peixes e derivados, sendo a espécie metilada de mercúrio (metilmercúrio) a de maior toxicidade para humanos, por ser uma neurotoxina (Ralston et al., 2008).

O valor máximo observado para as rochas estudadas neste trabalho foi de 0,38 mg Hg kg<sup>-1</sup> e média geral do conjunto de dados foi 0,026 mg Hg kg<sup>-1</sup> (Figura 6, Tabela 7). Cabe salientar que apenas 497 amostras de rochas disponíveis no banco de dados analisado apresentavam valores de Hg. Nas demais (728 amostras), esse elemento não foi determinado e, portanto, o valor médio deve ser utilizado com cautela, devido à sua representatividade limitada. Considerando-se a legislação vigente, 95,4% das amostras apresentaram teores de Hg abaixo de 0,10 mg Hg kg<sup>-1</sup>, que é o limite máximo admitido para remineralizadores (Brasil, 2016), e 98% apresentaram teores de Hg abaixo de 0,20 mg Hg kg<sup>-1</sup>, que é o limite máximo admitido para os fertilizantes minerais contendo nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, fósforo (até 5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Brasil, 2006). Basicamente, as rochas que apresentaram teor de Hg acima de 0,10 mg Hg kg<sup>-1</sup> foram os folhelhos, juntamente com algumas amostras de andesito, marga e lamprófiro.

Considerando-se o limite para ações de prevenção (0,5 mg Hg kg<sup>-1</sup>) proposto na Resolução do Conama Nº 420 (Brasil, 2009), o VRQ dos solos do Pará (maior VRQ para Hg, Tabela 1) e aplicações anuais de 3 t ha<sup>-1</sup> de uma rocha hipotética contendo 0,20 mg Hg kg<sup>-1</sup> (limite máximo admitido para os fertilizantes minerais com N, K, macronutrientes secundários ou com até 5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), a estimativa do NANA foi 1.400, valor bastante elevado, que indica que poderiam ser realizadas 1.400 aplicações anuais da rocha considerada nesse exemplo para se atingir o limite de prevenção para Hg.



|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| Número de amostras (N)               | 497   |
| Média (mg kg <sup>-1</sup> )         | 0,026 |
| Desvio padrão (mg kg <sup>-1</sup> ) | 0,047 |
| Média+DP (mg kg <sup>-1</sup> )      | 0,073 |
| Moda (mg kg <sup>-1</sup> )          | 0,01  |
| Mediana (mg kg <sup>-1</sup> )       | 0,01  |
| Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 0,01  |
| Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 0,38  |

**Figura 6.** Gráfico de dispersão e parâmetros relacionados à análise estatística descritiva do banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense para o elemento mercúrio. A linha pontilhada corresponde ao limite máximo de Hg admitido para remineralizadores.

Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

**Tabela 7.** Distribuição de frequência para o elemento mercúrio considerando o banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense. Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

| Distribuição de frequência - Teor de Hg (mg kg <sup>-1</sup> ) |                 |                           |                 |                |                       |              |             |
|--|-----------------|---------------------------|-----------------|----------------|-----------------------|--------------|-------------|
| Classes  | Limite Inferior | Medida de posição         | Limite Superior | Nº de amostras | Média da classe (ppm) | % classe     | % acumulado |
| Classe 1   | <b>0,01</b>     | <b>Média e Média + DP</b> | <b>0,10</b>     | 474            | 0,02                  | 95,4         | <b>95,4</b> |
| Classe 2   | 0,10            |                           | 0,20            | 12             | 0,14                  | 2,4          | 97,8        |
| Classe 3   | 0,20            |                           | 0,29            | 6              | 0,24                  | 1,2          | 99,0        |
| Classe 4   | 0,29            |                           | <b>0,38</b>     | 5              | 0,33                  | 1,0          | 100,0       |
| <b>Total</b>   |                 |                           |                 | <b>497</b>     |                       | <b>100,0</b> |             |



Por fim, é importante salientar que, no presente estudo, foram apresentados os resultados dos teores de metais pesados de forma individualizada, por elemento, considerando-se um banco de dados com amostras de rochas representativas do Escudo Sul-rio-grandense e do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná, no intuito de diagnosticar rochas com limitações quanto ao uso agrícola para cada elemento. Contudo, para obtenção de registro e efetivo uso na agricultura, as rochas devem atender os limites para todos os metais pesados, concomitantemente (Tabela 3), e, no caso dos remineralizadores, apresentar soma de bases e eficiência agronômica satisfatórias (Brasil, 2016). Assim, considerando-se apenas as rochas com soma de bases acima de 9% e o limite máximo de As ( $15 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cd ( $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Pb ( $20 \text{ mg kg}^{-1}$ ), estabelecidos para remineralizadores, 77% das 989 amostras de rochas que contêm resultados para os três elementos atenderam os critérios. Especificamente para essa análise, desconsiderou-se o Hg, em função do limitado número de amostras com resultados disponíveis no banco de dados em estudo. Além disso, foi descartada a possibilidade do Hg ser considerado um elemento problemático para as rochas avaliadas.

## Micronutrientes

### Zinco (Zn)

O zinco é um elemento essencial para vegetais, animais e humanos, exercendo diversas funções fisiológicas nos sistemas biológicos. O Zn interage com grande número de enzimas e outras proteínas, e desempenha papel estrutural, funcional e regulatório nos organismos vivos (Prasad, 1998; Mengel; Kirkby, 2001; van Straaten, 2007; Cakmak; Kutman, 2018).

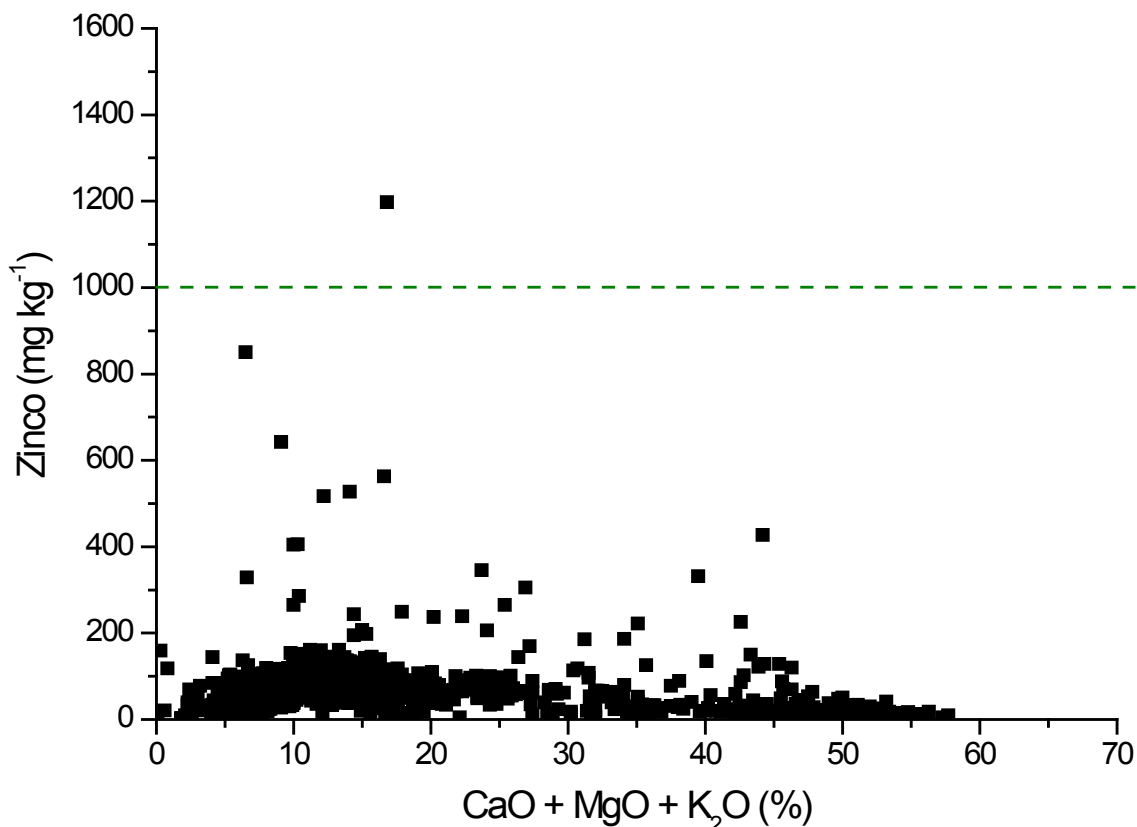
A concentração média de zinco na crosta terrestre é  $72 \text{ mg kg}^{-1}$  (Rudnick, 2003). Apresenta-se na natureza predominantemente em silicatos, como os anfibólios e a mica biotita, e em óxidos, especificamente a magnetita. Em maiores concentrações, o Zn ocorre na forma de sulfetos, como a esfalerita ( $\text{ZnS}$ ). Em geral, os valores de referência para Zn em rochas variam de 25 a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo os maiores valores observados em folhelhos e basaltos (Levinson, 1974; Ure; Berrow, 1982).

No banco de dados avaliado neste estudo, o valor máximo observado foi de  $1.197 \text{ mg Zn kg}^{-1}$  e a média geral do conjunto de dados foi  $84,9 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ . Em torno de 38% das amostras apresentaram valores acima de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , valor de referência citado acima, sendo a maioria delas basaltos, embora outras rochas, como carbonatitos, biotita gnaisses e kimberlitos, também façam parte do grupo com teores significativos de Zn.

Considerando-se a legislação vigente para remineralizadores (Brasil, 2016), apenas uma entre as 1.225 amostras poderia ter o teor de zinco declarado para fins de registro de produto, pois a garantia mínima exigida é 0,1% (p/p). É importante salientar que dificilmente os agrominerais serão registrados como fontes de micronutrientes, visto as baixas concentrações geralmente observadas; no entanto, poderão ser aportados indiretamente aos sistemas produtivos, nas aplicações dos agrominerais para outras finalidades. Assim, para fins de exemplificação, utilizaremos uma rocha do banco de dados em estudo, nesse caso um carbonatito com soma de bases de 43% e teor de Zn de  $150,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . A aplicação de 3,0 toneladas por hectare desse agromineral aportaria ao solo em torno de  $450 \text{ g Zn ha}^{-1}$ , presente provavelmente no mineral flogopita, em sítio octaédrico e, portanto, com relativa disponibilidade para o sistema solo-planta. Já nos basaltos, o Zn provavelmente encontra-se no mineral titanomagnetita, um espinélio passível de oxidação no ciclo intempérico, em especial em ambientes com pH baixo. No entanto, seu potencial de disponibilização para o sistema solo-planta é inferior ao do mineral flogopita.

Por essas razões, em solos com maior demanda do nutriente, a aplicação dos agrominerais poderia ser utilizada de forma complementar à adubação com fontes solúveis, para que houvesse o fornecimento de uma fração com fornecimento imediato de Zn (fontes solúveis) e uma fração com liberação lenta e gradual do elemento (agrominerais). Aplicações sequenciais de agrominerais com teores e solubilidade adequadas ao longo

do tempo poderiam suprir, ao menos em parte, a demanda das culturas. No entanto, cabe salientar que, em doses agrônômicas técnica e economicamente viáveis, os agrominerais com teores baixos de Zn (Tabela 8), e mesmo os que apresentam teores expressivos do nutriente, mas contido em minerais de difícil solubilização, como a titanomagnetita, dificilmente aportarão o micronutriente em quantidades adequadas para o suprimento das necessidades da maioria dos cultivos agrícolas.



|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| Número de amostras (N)               | 1.225   |
| Média (mg kg <sup>-1</sup> )         | 84,9    |
| Desvio padrão (mg kg <sup>-1</sup> ) | 66,7    |
| Moda (mg kg <sup>-1</sup> )          | 18,0    |
| Mediana (mg kg <sup>-1</sup> )       | 87,3    |
| Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 1,00    |
| Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 1.197,0 |

**Figura 7.** Gráfico de dispersão e parâmetros relacionados à análise estatística descritiva do banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense para o elemento zinco. A linha pontilhada corresponde ao teor mínimo de zinco que pode ser declarado nos remineralizadores.

**Tabela 8.** Distribuição de frequência para o elemento zinco considerando-se o banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense e exemplo de posicionamento de um remineralizador quanto à estimativa de dose para atender a exigência de Zn na cultura do milho. Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

| Classes      | Distribuição de frequência - Teor de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                 | Exemplo de posicionamento: para fornecer 3,0 kg Zn $\text{ha}^{-1}$ para a cultura do milho <sup>1</sup> |          |             |  | Possibilidade de uso das rochas do banco de dados analisado como fontes potenciais de Zn |
|--------------|---|-----------------|--|----------|-------------|--|--|
|              | Limite Inferior   | Limite Superior | Nº de amostras   | % classe | % acumulado | Teor médio de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |  |
| Classe 1     | <84,9   | .               | 589  | 48,1%    | 48,1%       |  |  |
| Classe 2     | <b>84,9</b>   | 169,8           | 607  | 49,6%    | 97,6%       | 110,3                                    | 27,2   |
| Classe 3     | 169,8   | 254,7           | 12   | 1,0%     | 98,6%       |  |  |
| Classe 4     | 254,7   | 424,4           | 9  | 0,7%     | 99,3%       | 302,5                                    | 9,9  |
| Classe 5     | 424,4   | 594,2           | 4  | 0,3%     | 99,7%       |  |  |
| Classe 6     | 594,2   | 764,0           | 1  | 0,1%     | 99,8%       |  |  |
| Classe 7     | 764,0   | 933,7           | 1  | 0,1%     | 99,8%       |  |  |
| Classe 8     | 933,7   | 1.103,5         | 1  | 0,1%     | 99,9%       | 896,3                                    | 3,3  |
| Classe 9     | >1.103,5  | .               | 1  | 0,1%     | 100,0%      |  |  |
| <b>Total</b> |   |                 | <b>1225</b>  |          |             |  |  |

Para o estabelecimento da primeira classe da distribuição de frequência utilizou-se o teor médio de Zn das 1.225 amostras de rochas do banco de dados.

<sup>1</sup>Fonte: Fancelli (2010).

## Níquel (Ni)

O níquel é um metal de transição, recentemente reconhecido como elemento essencial para o crescimento das plantas (Dixon et al., 1975; Eskew et al., 1983; Brown et al., 1987). Tem função na ativação da urease, na produção de etileno (Smith; Woodburn, 1984), na resistência das plantas a doenças (Graham et al., 1985), na germinação de sementes (Brown et al., 1987), como componente estrutural da enzima hidrogenase (Evans et al., 1987), e na conservação pós-colheita de frutos (Zheng et al., 2006).

Na crosta terrestre, o teor médio de Ni é em torno de 59 mg kg<sup>-1</sup> (Rudnick, 2003). Esse micronutriente ocorre na forma concentrada em rochas ultramáficas, como os serpentinitos e, em menor escala, em rochas máficas, como os basaltos. Nas rochas calcáreas e graníticas, os teores de Ni são geralmente muito baixos (van Straaten, 2007), sendo os valores de referência para granitos em torno de 0,5 mg kg<sup>-1</sup>, enquanto em ultramáficas esse teor pode chegar a 2.000 mg kg<sup>-1</sup> (Levinson, 1974; Ure; Berrow, 1982).

Os principais minerais silicáticos portadores de Ni são as serpentinas niquelíferas, cujo nome genérico é garnierita, (Mg>>Fe,Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, e entre os sulfetos a pentlandita, (Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>. As olivinas magnesianas - (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> - também podem apresentar Ni (Deer et al., 1992).

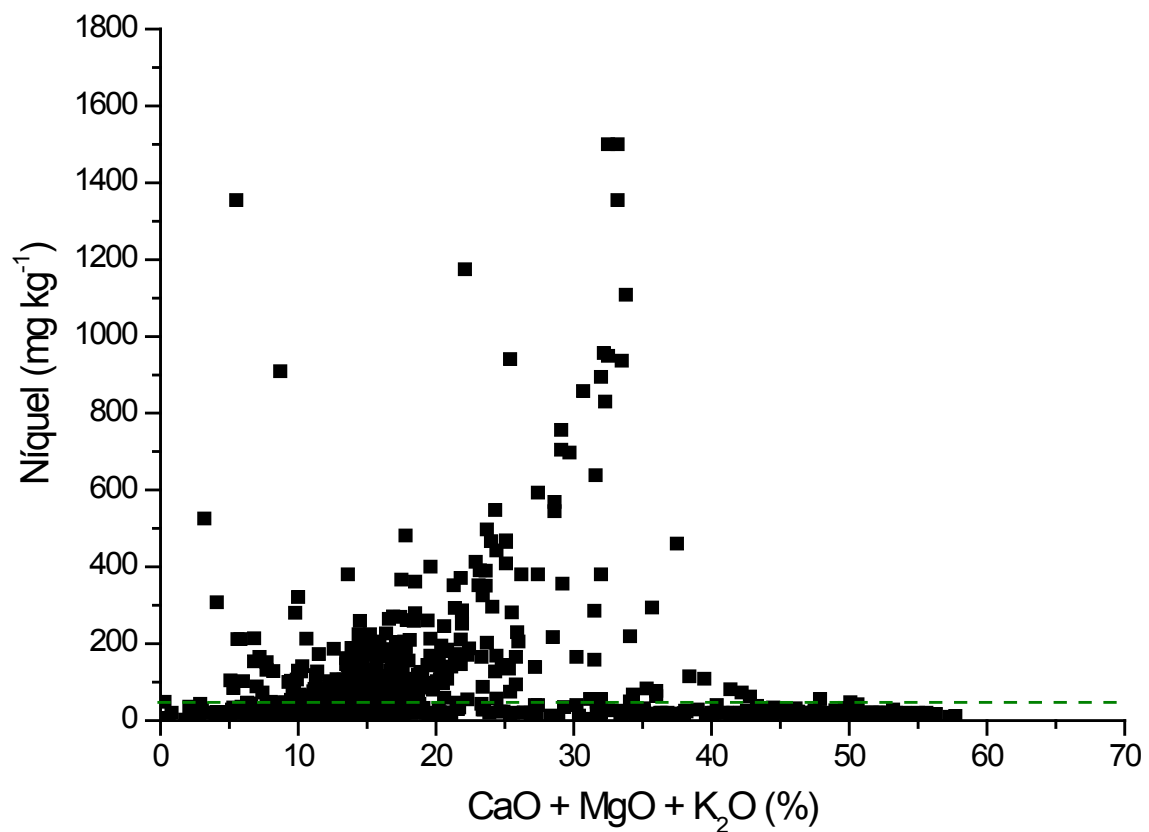
Cabe observar que os teores de Ni podem ser incrementados em solos lateríticos, sendo os depósitos de concentração residual (lateritas) de rochas ultramáficas a principal fonte brasileira de minérios de Ni (Biondi, 2015).

No banco de dados avaliado neste estudo, o valor máximo obtido foi de 1.500 mg Ni kg<sup>-1</sup> e a média geral do conjunto de dados foi 70,6 mg Ni kg<sup>-1</sup>, sendo as maiores concentrações (>500 mg Ni kg<sup>-1</sup>) observadas em basaltos, kimberlitos, dunitos, entre outras rochas.

Considerando-se a legislação vigente para remineralizadores (Brasil, 2016), em torno de 30% das rochas do banco de dados avaliado, sendo comprovadamente remineralizadores, poderiam ter o teor de níquel declarado no registro do produto, pois a garantia mínima exigida é 0,005% (p/p).

A utilização de uma rocha do banco de dados em estudo como remineralizador, por exemplo, um basalto com soma de bases de 17% e teor de Ni de 184,4 mg kg<sup>-1</sup>, na dose de 3,0 toneladas por hectare, aportaria ao solo em torno de 553 g Ni ha<sup>-1</sup>, que é maior do que a quantidade requerida pela soja, por exemplo (Tabela 9). Na rocha utilizada no exemplo, o Ni está provavelmente contido no mineral olivina, cuja solubilização é favorecida em solos, por ser um silicato de cadeia simples, um dos primeiros na série de Bowen e, portanto, passível de solubilização e com potencial para disponibilizar o micronutriente em quantidades suficientes para o sistema solo-planta.

Em geral, não são muito frequentes relatos a respeito de deficiências de Ni em plantas cultivadas e recomendações de uso para condições brasileiras de cultivo, o que se deve possivelmente ao fato desse elemento apresentar relativa abundância no solo. Levantamentos dos teores de Ni em solos brasileiros ainda são escassos, sendo quantificados valores variando de <0,014 a 1.167,52 mg Ni kg<sup>-1</sup> (Reis et al., 2014, citando vários autores), embora Reeves et al. (2007) tenham encontrado valores entre 618 e 14.390 mg kg<sup>-1</sup> em amostras de solos derivados de rochas ultramáficas da região central de Goiás. Em função disso, a aplicação de agrominerais portadores de Ni deve ser avaliada com cautela, pois, se o local de aplicação apresentar teores elevados de Ni, é possível que não haja resposta à aplicação ou, inclusive, que isso resulte em acumulação do elemento no solo.



|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| Número de amostras (N)               | 1.225   |
| Média (mg kg <sup>-1</sup> )         | 70,6    |
| Desvio padrão (mg kg <sup>-1</sup> ) | 142,6   |
| Moda (mg kg <sup>-1</sup> )          | 20,0    |
| Mediana (mg kg <sup>-1</sup> )       | 28,9    |
| Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 0,6     |
| Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 1.500,0 |

**Figura 8.** Gráfico de dispersão e parâmetros relacionados à análise estatística descritiva do banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense para o elemento níquel. A linha pontilhada corresponde ao teor mínimo de níquel que pode ser declarado nos remineralizadores.

Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

**Tabela 9.** Distribuição de frequência para o elemento níquel considerando o banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense e exemplo de posicionamento de um remineralizador quanto à estimativa de dose para atender a exigência de Ni na cultura da soja. Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

| Distribuição de frequência - Teor de Ni (mg kg <sup>-1</sup> ) |                 |                 |                | Exemplo de posicionamento: para fornecer 0,05 kg Ni ha <sup>-1</sup> para a cultura da soja <sup>1</sup> |             | Possibilidade de uso das rochas do banco de dados analisado como fontes potenciais de Ni |   |
|--|-----------------|-----------------|----------------|--|-------------|--|---|
| Classes  | Limite Inferior | Limite Superior | Nº de amostras | % classe   | % acumulado |  | Teor médio de Ni (mg kg <sup>-1</sup> ) |
| Classe 1   | <70,6           | .               | 961            | 78,4%  | 78,4%       |  |   |
| Classe 2   | <b>70,6</b>     | 141,2           | 121            | 9,9%   | 88,3%       | 99,1   | 0,50                                    |
| Classe 3   | 141,2           | 282,4           | 89             | 7,3%   | 95,6%       |  |   |
| Classe 4   | 282,4           | 423,5           | 24             | 2,0%   | 97,6%       | 241,8  | 0,21                                    |
| Classe 5   | 423,5           | 564,7           | 10             | 0,8%   | 98,4%       |  |   |
| Classe 6   | 564,7           | 705,9           | 5              | 0,4%   | 98,8%       |  |   |
| Classe 7   | 705,9           | 1.411,8         | 13             | 1,1%   | 99,8%       | 1.001,7  | 0,05                                    |
| Classe 8   | 1.411,8         | 2.823,6         | 2              | 0,2%   | 100,0%      | 1.500,0  | 0,03                                    |
| <b>Total</b>   |                 |                 | <b>1.225</b>   |  |             |  |   |

Para o estabelecimento da primeira classe da distribuição de frequência utilizou-se o teor médio de Ni das 1.225 amostras de rochas do banco de dados.

<sup>1</sup>Fonte: Reis et al. (2014)

## Molibdênio (Mo)

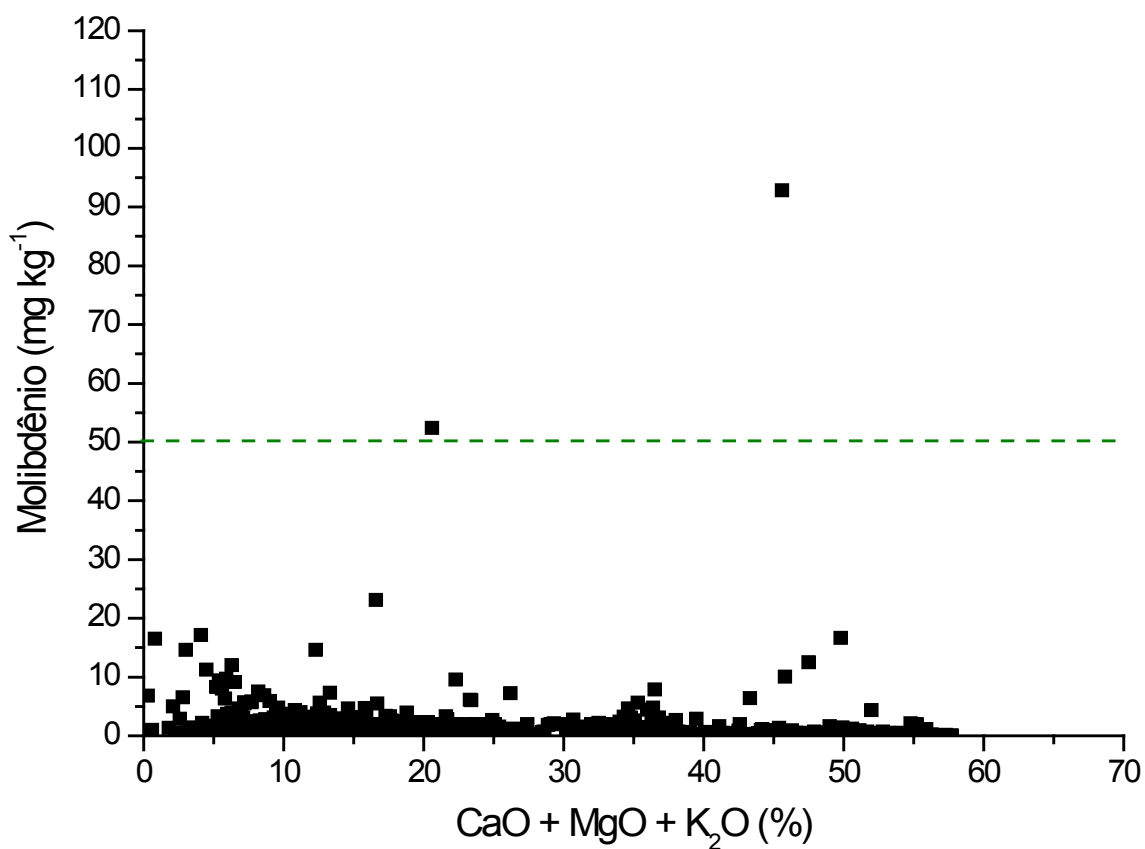
Assim como o níquel, o molibdênio é um dos elementos exigidos em baixíssimas concentrações, embora seja essencial para as plantas; o nutriente é necessário para a ação de enzimas que participam de reações de oxirredução. Nitrato redutase, xantina desidrogenase, aldeído oxidase e sulfito oxidase são exemplos de enzimas cuja atividade depende do Mo (Kaiser et al., 2005).

Na crosta terrestre, o teor médio de Mo é em torno de 1,1 mg kg<sup>-1</sup> (Rudnick, 2003). A principal fonte inorgânica de Mo são os minerais e rochas, sendo a concentração desse micronutriente maior em rochas graníticas (~2,0 mg Mo kg<sup>-1</sup>), quando comparadas às rochas máficas, como os basaltos (~1,0 mg Mo kg<sup>-1</sup>), e ultramáficas (~0,3 mg Mo kg<sup>-1</sup>). Os folhelhos podem conter em torno de 3,0 mg Mo kg<sup>-1</sup> (Ure; Berrow, 1982; Levinson, 1974). Nas rochas, o Mo ocorre principalmente na forma de sulfeto (molibdenita - MoS<sub>2</sub>), o qual oxida durante o intemperismo, passando por uma fase intermediária solúvel (MoO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e, finalmente, para a forma H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Depósitos minerais contendo molibdenita podem conter altas concentrações de Mo, da ordem de 0,3% a 0,5% de MoS<sub>2</sub> (van Straaten, 2007). Mesmo em concentrações menores, como ocorre com os flogopititos das mineralizações de esmeralda da Bahia, certas rochas podem atingir os teores mínimos requeridos para fontes desse micronutriente, segundo a IN 05/2016 (Brasil, 2016), apresentando até 245 mg Mo kg<sup>-1</sup> (Blaskowski et al., 2016).

O Mo é usado principalmente como parte de ligas na indústria siderúrgica, em ferro fundido e superligas, assim como em aplicações químicas, incluindo catalisadores, lubrificantes e pigmentos. Na agricultura, comparativamente, o mercado para Mo é pequeno e, portanto, para seu atendimento, o Mo é recuperado como coproduto de processos de mineração de larga escala e convertido em molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·2H<sub>2</sub>O) e molibdato de sódio (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) (van Straaten, 2007).

No banco de dados avaliado neste estudo, o valor máximo obtido foi de 92,8 mg Mo kg<sup>-1</sup> e a média geral do conjunto de dados foi 1,8 mg Mo kg<sup>-1</sup>, sendo as maiores concentrações observadas em folhelhos, mármore e gnaisse calciossilicático. O teor elevado de Mo pode ser devido a possíveis traços de molibdenita.

Considerando-se a legislação vigente para remineralizadores (Brasil, 2016), apenas duas amostras do banco de dados avaliado, sendo comprovadamente remineralizadores, poderiam ter o teor de molibdênio declarado no registro do produto, pois a garantia mínima exigida é 0,005% (p/p). Adicionalmente, considerando-se o banco de dados analisado, pode-se inferir que o fornecimento de Mo pelos agrominerais em questão, embora passível de ocorrer em amostras com maiores teores de Mo, em função da presença de molibdenita, dificilmente atenderá as exigências das culturas, já que o agromineral normalmente é utilizado para outras finalidades que não o fornecimento de micronutrientes. As doses necessárias para atender as exigências de Mo não seriam técnica e/ou economicamente viáveis para os agrominerais do banco de dados em questão (Tabela 10). Além disso, a molibdenita, provável mineral fonte de Mo nas rochas pesquisadas, é um mineral relativamente estável no ciclo intempérico, não sendo influenciada por ácidos fracos ou por oxigênio, a não ser sob aquecimento, o que a desqualifica como fonte direta desse elemento em remineralização de solos.



|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| Número de amostras (N)               | 1.225 |
| Média (mg kg <sup>-1</sup> )         | 1,8   |
| Desvio padrão (mg kg <sup>-1</sup> ) | 3,4   |
| Moda (mg kg <sup>-1</sup> )          | 2,0   |
| Mediana (mg kg <sup>-1</sup> )       | 2,0   |
| Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 0,05  |
| Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 92,8  |

**Figura 9.** Gráfico de dispersão e parâmetros relacionados à análise estatística descritiva do banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense para o elemento molibdênio. A linha pontilhada corresponde ao teor mínimo de molibdênio que pode ser declarado nos remineralizadores.

Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.



**Tabela 10.** Distribuição de frequência para o elemento molibdênio considerando o banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense e exemplo de posicionamento de um remineralizador quanto à estimativa de dose para atender a exigência de Mo na cultura do milho. Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

| Distribuição de frequência - Teor de Mo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) |                 |                 |                |          |             | Exemplo de posicionamento: para fornecer 0,04 kg $\text{ha}^{-1}$ de Mo para a cultura do milho <sup>1</sup> |   | Possibilidade de uso das rochas do banco de dados analisado como fontes potenciais de Mo |
|---|-----------------|-----------------|----------------|----------|-------------|--|---|--|
| Classes   | Limite Inferior | Limite Superior | Nº de amostras | % classe | % acumulado | Teor médio de Mo ( $\text{mg kg}^{-1}$ )   | Dose nec. para fornecer todo Mo ( $\text{Mg ha}^{-1}$ ) |  |
| Classe 1  | <1,8            | .               | 536            | 43.8%    | 43.8%       | ---  | ---   | ---  |
| Classe 2  | <b>1.8</b>      | 3.5             | 636            | 51.9%    | 95.7%       | 2.1  | 19.0  | Não recomendado - Doses muito altas  |
| Classe 3  | 3.5             | 7.0             | 37             | 3.0%     | 98.7%       | ---  | ---   | ---  |
| Classe 4  | 7.0             | 10.5            | 11             | 0.9%     | 99.6%       | 7.0  | 5.7   | Possível fonte   |
| Classe 5  | 10.5            | 14.1            | 1              | 0.1%     | 99.7%       | ---  | ---   | ---  |
| Classe 6  | 14.1            | 17.6            | 1              | 0.1%     | 99.8%       | ---  | ---   | ---  |
| Classe 7  | 17.6            | 35.1            | 1              | 0.1%     | 99.8%       | 56.1   | 0.7   | ---  |
| Classe 8  | >35,1           | .               | 2              | 0.2%     | 100.0%      | ---  | ---   | ---  |
| Total   |                 |                 | 1225           |          |             |  |   |  |

Para o estabelecimento da primeira classe da distribuição de frequência utilizou-se o teor médio de Mo das 1.225 amostras de rochas do banco de dados.

<sup>1</sup>Fonte: Fancelli (2010).

## Cobre (Cu)

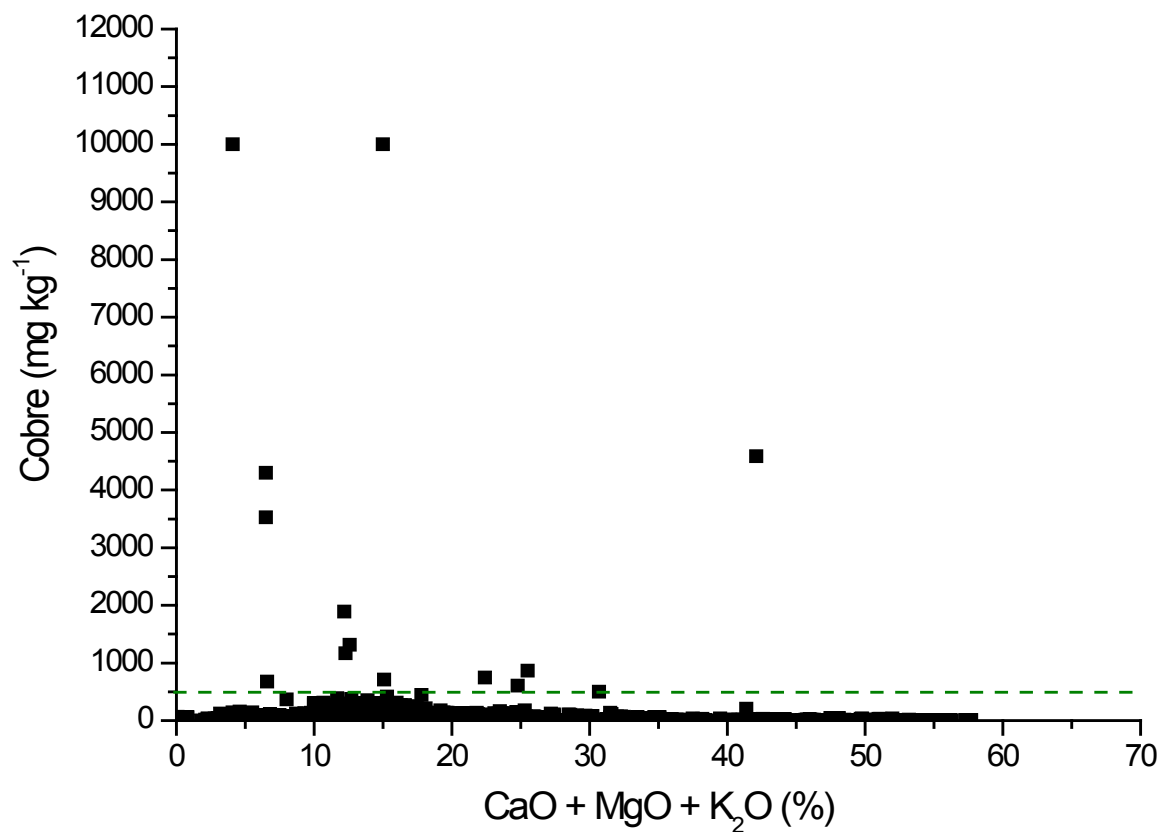
O cobre é um micronutriente essencial para as plantas, atuando na fotossíntese e na respiração, incluindo a transferência final de elétrons para o oxigênio. Esse micronutriente também auxilia na formação de lignina nas paredes celulares e é particularmente importante na formação de grãos de pólen viáveis, formação de sementes e resistência a estresses (IPNI, 2019). O Cu faz parte de diversas enzimas envolvidas em reações de oxirredução (Marschner, 2002). De acordo com Kirkby e Romheld (2007), o principal fator que causa a redução da produção de matéria seca em plantas que sofrem deficiência de Cu durante o crescimento vegetativo é o decréscimo do transporte fotossintético de elétrons, por consequência especialmente dos menores teores da plastocianina, uma proteína contendo Cu, causando diminuição da taxa de fixação de  $\text{CO}_2$  e reduzindo, assim, o teor de amido e de carboidratos solúveis (especialmente sacarose). Ainda de acordo com esses autores, o suprimento inadequado de carboidratos para os nódulos das leguminosas limita o crescimento e promove deficiência de N na planta hospedeira, o que também parece ser um efeito indireto da deficiência de Cu, pois não há evidência de que o Cu seja requerido especificamente no processo de fixação de  $\text{N}_2$ . A disponibilidade de Cu às plantas é inerente à concentração do elemento no material de origem, ao grau de intemperismo e a atributos do solo, como pH, teor de matéria orgânica e de argila e condições de drenagem (van Straaten, 2007).

Na crosta terrestre, o teor médio de Cu fica em torno de  $55 \text{ mg kg}^{-1}$  (Rudnick, 2003). Nas rochas, os teores variam entre 8 e  $100 \text{ mg Cu kg}^{-1}$  (Levinson, 1974), sendo que as rochas máficas, como os basaltos, apresentam teores maiores do que as rochas ígneas ricas em sílica, como os granitos e riolitos (van Straaten, 2007). Em geral, o Cu ocorre como sulfetos, sulfatos, outros sais diversos, inclusive carbonatos e, em condições reduzidas, pode ocorrer na forma metálica (Malavolta, 2006).

No banco de dados avaliado neste estudo, o valor máximo observado foi de  $10.000 \text{ mg Cu kg}^{-1}$  e a média geral do conjunto de dados foi  $130,8 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ . Em torno de 45% das amostras apresentaram valores acima de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , valor de referência para basaltos (Levinson, 1974). Os maiores teores foram observados em basaltos, andesitos, microgabro e arcóseo. Nas rochas ígneas, o Cu ocupa o segundo lugar na série de Fournet e Schutz, entre os elementos que possuem maior afinidade com o S, na formação dos sulfetos (Mn-Cu-Ni-Co-Fe-Sn-Zn-Pb-Sb-Ag), sendo precedido, apenas, pelo Mn (Rankama; Sahama, 1950). Assim, o Cu em geral ocorre como sulfetos e sulfossais, como a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$ ) e, em menor proporção, como cubanita ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ). Eventualmente, pode ocorrer como silicatos, na crisocola ( $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e no dióptásio ( $\text{Cu}_3[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Considerando-se a legislação vigente para remineralizadores (Brasil, 2016), apenas 13 amostras (~1,0%) do banco de dados analisado poderiam ter o teor de cobre declarado para fins de registro de produto, pois a garantia mínima exigida é 0,05% (p/p). Da mesma forma, poucas amostras aportariam quantidades suficientes de Cu ao sistema solo-planta, considerando-se aplicações em doses normalmente utilizadas para remineralizadores, conforme exemplo para a cultura do trigo, na Tabela 11.

Não obstante, o cobre nos basaltos do Grupo Serra Geral é constatado com alguma frequência na forma elementar (Cu nativo), em pintas e preenchendo fraturas e cavidades, sendo extremamente solúvel (Szubert et al., 1979).



|                                      |          |
|--------------------------------------|----------|
| Número de amostras (N)               | 1.225    |
| Média (mg kg <sup>-1</sup> )         | 130,8    |
| Desvio padrão (mg kg <sup>-1</sup> ) | 461,8    |
| Moda (mg kg <sup>-1</sup> )          | 1,1      |
| Mediana (mg kg <sup>-1</sup> )       | 34,9     |
| Valor mínimo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 0,2      |
| Valor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )  | 10.000,0 |

**Figura 10.** Gráfico de dispersão e parâmetros relacionados à análise estatística descritiva do banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense para o elemento cobre. A linha pontilhada corresponde ao teor mínimo de cobre que pode ser declarado nos remineralizadores.

Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

**Tabela 11.** Distribuição de frequência para o elemento cobre considerando o banco de dados de amostras de rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná e de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas do Escudo Sul-rio-grandense e exemplo de posicionamento de um remineralizador quanto à estimativa de dose para atender a exigência de Cu na cultura do trigo. Embrapa Clima Temperado, Pelotas/RS, 2020.

| Distribuição de frequência - Teor de Cu (mg kg <sup>-1</sup> ) |                 |                 |                | Exemplo de posicionamento: para fornecer 3,0 kg Cu ha <sup>-1</sup> para a cultura do trigo <sup>1</sup> |             | Possibilidade de uso das rochas do banco de dados analisado como fontes potenciais de Cu |   |
|--|-----------------|-----------------|----------------|--|-------------|--|---|
| Classes  | Limite Inferior | Limite Superior | Nº de amostras | % classe   | % acumulado |  | Teor médio de Cu (mg kg <sup>-1</sup> ) |
| Classe 1   | <130,8          | .               | 780            | 63,7%  | 63,7%       |  |   |
| Classe 2   | <b>130,8</b>    | 261,6           | 393            | 32,1%  | 95,8%       | 188,0  | 16,0                                    |
| Classe 3   | 261,6           | 392,4           | 36             | 2,9%   | 98,7%       |  |   |
| Classe 4   | 392,4           | 653,9           | 4              | 0,3%   | 99,0%       | 351,2  | 8,5                                     |
| Classe 5   | 653,9           | 915,5           | 4              | 0,3%   | 99,3%       |  |   |
| Classe 6   | 915,5           | 1.177,1         | 1              | 0,1%   | 99,4%       |  |   |
| Classe 7   | 1.177,1         | 1.438,7         | 1              | 0,1%   | 99,5%       | 1454,9   | 2,1                                     |
| Classe 8   | 1.438,7         | 2.877,3         | 1              | 0,1%   | 99,6%       |  |   |
| Classe 9   | 2.877,3         | 5.754,7         | 3              | 0,2%   | 99,8%       | 4.134,7  | 0,7                                     |
| Classe 10  | 5.754,7         | 11.509,4        | 2              | 0,2%   | 100,0%      | 10.000,0   | 0,3                                     |
| <b>Total</b>   |                 |                 | <b>1225</b>    |  |             |  |   |

Para o estabelecimento da primeira classe da distribuição de frequência utilizou-se o teor médio de Cu das 1.225 amostras de rochas do banco de dados.

<sup>1</sup>Fonte: Malavolta (2006).

## Considerações finais

Este trabalho propôs-se a avaliar hipoteticamente o potencial de fornecimento de micronutrientes e de risco de contaminação ambiental de rochas para fins de uso agrícola, utilizando um banco de dados litoquímicos representativo da grande diversidade das rochas do escudo do Rio Grande do Sul e das rochas vulcânicas e subvulcânicas do Grupo Serra Geral, que abrangem as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil. Observou-se que a maior parte das rochas não apresenta concentrações problemáticas de metais pesados, tampouco apresenta teores de micronutrientes suficientes para atender os limites mínimos requeridos pela legislação vigente que as qualifiquem como fontes exclusivas de micronutrientes.

Excepcionalmente, algumas amostras, cujos teores de micronutrientes são elevados, resultam em doses inferiores às normalmente utilizadas para remineralizadores, por isso podem ser fontes desses elementos para o sistema solo-planta. Adicionalmente, as aplicações de remineralizadores, cujo foco é dado às concentrações de Ca, Mg e K, também podem aportar quantidades significativas de micronutrientes em longo prazo, dada sua característica multielementar, a exemplo do zinco, níquel, molibdênio e cobre, avaliados no presente trabalho. Ainda, várias rochas podem ser consideradas fontes de ferro e manganês, destacando-se os basaltos (Fe e Mn) e rochas ácidas, dacitos e riolitos (Fe) do Grupo Serra Geral.

## Referências

- ABISOLO (Associação Brasileira das Indústrias de Fertilizantes Orgânicos, Organominerais, Foliare, Biofertilizantes, Condicionadores de Solo e Substratos para Plantas). **Plano Biomassa**: plano nacional de preservação da biomassa nos solos brasileiros. São Paulo: ABISOLO, 2009. 28 p.
- ABREU, C. A.; LOPES, S. L.; SANTOS, G. C. G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H. V.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 645-736.
- ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; VAN RAIJ, B. **Análise de micronutrientes em solos brasileiros: situação atual e perspectiva**. Piracicaba: Potafos, 1997. 12 p. (Informações Agronômicas, 79).
- ADENIYI, M. J.; AGOREYO, F. O. Nigeria and the selenium micronutrient: A review. **Current Trends in Biomedical Engineering & Biosciences**, v. 14, n. 1, 2018. DOI: 10.19080/CTBEB.2018.14.555876
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer Verlag, 1986. 533 p.
- ALLEONI, L. R. F.; FERNANDES, A. R.; SANTOS, S. N. Valores referência de elementos potencialmente tóxicos nos estados do Pará, Rondônia e Mato Grosso. **Boletim Informativo da SBCE**, v. 38, n. 1, p. 18-21, jan./abr. 2013.
- ALTMANN, N.; PAVINATO, A. Experiências da SLC agrícola no manejo da fertilidade do solo no cerrado. **Informações Agronômicas**, v. 94, p. 1-4, 2001.
- ANDA (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS). **Principais indicadores do setor de fertilizantes**. Disponível em: [http://anda.org.br/wp-content/uploads/2019/09/Principais\\_Indicadores\\_2019.pdf](http://anda.org.br/wp-content/uploads/2019/09/Principais_Indicadores_2019.pdf). Acesso em: 16 set. 2019.
- ARAÚJO, V. F. **Utilização de fertilizantes a base de xisto na produção e qualidade de morangos**. 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Pelotas, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Pelotas.
- AUBERT, H.; PINTA, M. **Trace elements in soils**. Amsterdam: Elsevier Science, 1977. 396 p.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554 p.
- BAERUG, R. Rock powder as a source of nutrients to different crops the effect of potassium in rock powder. **Norsk Landbruksforskning**, v. 5, p. 175-182, 1991a.
- BAERUG, R. Rock powder as a source of nutrients to different crops the magnesium effect of rock powder. **Norsk Landbruksforskning**, v. 5, p. 183-188, 1991b.
- BAKKEN, A. K.; GAUTNEB, H.; SVEISTRUB, T.; MYHR, K. Crushed rocks and mine tailings applied as K fertilizers on grassland. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, p. 53-57, 2000.
- BAMBERG, A.L.; SILVEIRA, C.A.P.; POTES, M.L.; PILLON, C.N.; LOUZADA, R.M.; CAMPOS, A.A. Dinâmica de liberação de nutrientes disponibilizados por rochas moídas em colunas de lixiviação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 33., 2011, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2011.
- BARAK, P.; CHEN, Y.; SINGER, A. Ground basalt and tuff as iron fertilizers for calcareous soils. **Plant Soil**, v. 73, p. 155-158, 1983.

- BARBOSA FILHO, M. P.; FAGERIA, N. K.; SANTOS, D. F.; COUTO, P. A. **Rochas brasileiras como fontes alternativas de potássio para a cultura do arroz de terras Altas**. Santo Antônio de Goiás, GO: Embrapa Arroz e Feijão, 2007. 24 p. (Embrapa Arroz e Feijão. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 26).
- BECH, J.; REVERTER, F.; TUME, P.; SÁNCHEZ, P.; DELGADO, R.; SUAREZ, A.; LANSAC, A.; ROCA, N. Trace elements in phosphorites of different provenance. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 19., 2010, Brisbane, Australia. **Proceedings...** Brisbane, Australia: Australian Society of Soil Science, 2010. Disponível em: <https://www.iuss.org/19th%20WCSS/Symposium/pdf/2387.pdf>. Acesso em: 05 set. 2019.
- BELL K.; SIMONETTI, A. Carbonatite magmatism and plume activity: implications from the Nd, Pb and Sr isotopes systematics of Oldoinyo Lengai. **Journal of Petrology**, v. 37, p. 1321-1339, 1996.
- BERGMANN, M.; SILVEIRA, C.A.P.; BANDEIRA, R.; BAMBERG, A.L.; MARTINAZZO, R.; GRECCO, M. Basaltos amigdalóides à zeolitas da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná: Potencial para uso agrônômico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2., 2013, Poços de Caldas. **Anais...** [Poços de Caldas]: UFV; UNB, 2013. p. 168-180.
- BERGMANN, M. Distribuição e potencial de aproveitamento econômico dos basaltos amigdalóides a zeolitas do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul, Brasil. In: HARTMANN, L. A.; BAGGIO, S. B. (Ed.). **Metalogenia e exploração mineral no Grupo Serra Geral**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014. p. 261-275.
- BESNARD, E.; CHENU, C.; ROBERT, M. Distribution of copper in champagne vineyards soils, as influenced by organic amendments. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, 5., 1999, Vienna. **Proceedings...** [Vienna]: International Society for Trace Element Research, 1999. 416 p.
- BIONDI, J. C. **Processos metalogenéticos e os depósitos minerais brasileiros**. 2.ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2015. 547 p.
- BLASKOWSKI, A. E.; BERGMANN, M.; CAVALCANTE, A. **Agrominerais da região Irecê-Jaguarari**. Salvador: CPRM, 2016. (Informe de Recursos Minerais, Série de Insumos Minerais para Agricultura, 19).
- BOLLAND, M. D. A.; BAKER, M. J. Powdered granite is not an effective fertilizer for clover and wheat in sandy soils from Western Australia. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 56, p. 59–68, 2000.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio: Brasil 2016/09/2017 a 2026/2027. Projeções de longo prazo. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretaria de Política Agrícola, 2017. 125 p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 5, de 10 de março de 2016. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 14 mar. 2016. Seção 1, nº 49, p. 10.
- BRASIL. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – FEPAM. **Portaria n.º 85/2014**. Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf>. Acesso em: 11 jul. 2016.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 30 dez. 2009. Seção 1, 20 p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 09 jun. 2006. Nº 110, Seção 1, p. 15-16.
- BROWN JUNIOR, G. E.; FOSTER, A. L.; OSTERGREN, J. D. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, p. 3388–3395, 1999.
- BROWN, P. H.; WELCH, R. M.; CARY, E. E. Nickel: a micronutrient essential for higher plants. **Plant Physiology**, v. 85, p. 801-803, 1987.
- CAKMAK, I. Plant nutrition research: priorities to meet human needs for food in sustainable ways. **Plant and Soil**, v. 247, p. 3-24, 2002.
- CAKMAK, I.; KUTMAN, U. B. Agronomic biofortification of cereals with zinc: a review. **European Journal of Soil Science**, v. 69, p. 172-180, 2018.
- CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 121 p.
- CARVALHO, R.; NETO, A. E. F.; SANTOS, C. D.; FERNANDES, L. A.; CURI, N.; RODRIGUES, D. C. Interações silício-fósforo em solos cultivados com eucalipto em casa de vegetação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, p. 557-565, 2001.
- CASALI, C. A.; MOTERLE, D. F.; RHEINHEIMER, D. S.; BRUNETTO, G.; CORCINI, A. L. M.; KAMINSKI, J.; MELO, G. W. B. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na serra gaúcha do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1479-1487, 2008.
- CODEX ALIMENTARIUS CXS 193-1995, CXS 193-1995. **General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed, Amended in 2019**. Disponível em: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/list-standards/en/>. Acesso em: 05 set. 2019.
- CORONEOS, C.; HINSINGER, P.; GILKES, R. J. Granite powder as a source of potassium for plants: a glasshouse bioassay comparing two pasture species. **Fertilizer Research**, v. 45, p. 143-152, 1995.

CPRM (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL). **Carta geológica do Brasil ao milionésimo: sistema de informações geográficas-SIG. Folha SE. 22 Goiânia**. Brasília, DF: CPRM, 2004a. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/>. Acesso em: 01 out. 2019.

CPRM (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL). **Carta geológica do Brasil ao milionésimo: sistema de informações geográficas-SIG. Folha SE. 23 Belo Horizonte**. Brasília, DF: CPRM, 2004b. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/>. Acesso em: 01 out. 2019.

CPRM (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL). **Carta geológica do Brasil ao milionésimo: sistema de informações geográficas-SIG. Folha SF. 22 Paranapanema**. Brasília, DF: CPRM, 2004c. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/>. Acesso em: 01 out. 2019.

CPRM (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL). **Carta geológica do Brasil ao milionésimo: sistema de informações geográficas-SIG. Folha SF.23 Rio de Janeiro e SG. 23 Iguape**. Brasília, DF: CPRM, 2004d. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/>. Acesso em: 01 out. 2019.

CPRM (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL). **Carta geológica do Brasil ao milionésimo sistema de informações geográficas-SIG. Folha SG. 21 Asunción e SG. 22 Curitiba**. Brasília, DF: CPRM, 2004e. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/>. Acesso em: 01 out. 2019.

CPRM (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL). **Carta geológica do Brasil ao milionésimo: sistema de informações geográficas-SIG. Folha SH. 22 Porto Alegre**. Brasília, DF: CPRM, 2004f. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/>. Acesso em: 01 out. 2019.

DAVIES, B. Deficiencies and toxicities of trace elements and micronutrients in tropical soils: limitations of knowledge and future research needs. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 16, p. 75-83, 1997.

DE CONTI, L.; CERETTA, C. A.; FERREIRA, P. A. A.; LOURENZI, C. L.; GIROTTI, E.; LORENSINI, F.; TIECHER, T. L.; MARCHEZAN, C.; ANCHIETA, M. G.; BRUNETTO, G. Soil solution concentrations and chemical species of copper and zinc in a soil with a history of pig slurry application and plant cultivation. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 216, p. 374-386, 2016.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An introduction to the rock-forming minerals**. Hong Kong, China: Longman Scientific & Technical, 1992. 696 p.

DENARDI, T. **Avaliação de doses da matriz fertilizante MBR no desenvolvimento inicial e na produção de frutas de ameixeira cultivar Irati**. 2012. 110 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.

DIMKPA, C. O.; BINDRABAN, P. S. Fortification of micronutrients for efficient agronomic production: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, 2016. DOI 10.1007/s13593-015-0346-6.

DIXON, N. E.; GAZZOLA, C.; BLAKELEY, R. L.; ZERNER, B. Jack bean urease (EC 3.5.1.5). A metalloenzyme. A simple biological role for nickel. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, p. 4131-4133, 1975.

DUFFUS, J. H. Heavy metals - A meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 793-807, 2002.

EL PAÍS. **Mineração em Paracatu contamina cidade e expõe população ao arsênio**. 2015. Disponível em: [https://brasil.elpais.com/brasil/2015/05/25/politica/1432561404\\_705347.html](https://brasil.elpais.com/brasil/2015/05/25/politica/1432561404_705347.html). Acesso em: 02 out. 2019.

ESKEW, D. L.; WELCH, R. M.; CARY, E. E. Nickel: an essential micronutrient for legumes and possibly all higher-plants. **Science**, v. 222, p. 621-623, 1983.

EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) n° 488/2014, of 12 May 2014 amending Regulation (EC) n° 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in foodstuffs. **Official Journal of the European Union**, v. 138, n. 75, p. 75-79, 2014.

EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) n° 420/2011 of 29 April 2011 amending Regulation (EC) N° 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. **Official Journal of the European Union**, L111, p. 3-6, 2011.

EVANS, H. J.; HARKER, A. R.; PAPEN, H.; RUSSELL, S. A.; HA-NUS, F. J.; UBER, M. Physiology, biochemistry and genetics of the uptake hydrogenase in rhizobia. **Annual Review of Microbiology**, v. 41, p. 335-361, 1987.

FABRICIO NETA, A. B. **Teores naturais de metais pesados em solos da Ilha de Fernando de Noronha**. 2012. 51 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife.

FANCELLI, A. L. Milho. In: PROCHNOW, L. I.; CASARIN, V.; STIPP, S. R. (Ed.). **Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes: culturas**. Piracicaba: IPNI, 2010. p. 39-93.

FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B. da; CASTILHOS, Z. C. (Ed.). **Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro, RJ: Centro de Tecnologia Mineral, 2010. 380 p.

GARVIN, D. F.; WELCH, R. M.; FINLEY, J. W. Historical shifts in the seed mineral micronutrient concentration of US hard red winter wheat germplasm. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, p. 2213-2220, 2006.

GIOVANNINI, A. L. **Contribuição à geologia e geoquímica do carbonatito e da Jazida (Nb, ETR) de Seis Lagos (Amazonas)**. 2013. 128 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GRAHAM, R. D.; WELCH, R. M.; WALKER, C. D. A role for nickel in the resistance of plants to rust. In: AUSTRALIAN AGRONOMY CONFERENCE, 3., 1985, Hobart, Tasmania. **Annals...** Hobart: Australian Society of Agronomy, 1985. 337 p.

GROSS, A. O. M. S.; LAUX, J. H.; CHEMALE, L. T. (Org.). **Investigação de anomalias geofísicas no Escudo Sul-rio-grandense com enfoque em insumos agrícolas**. Porto Alegre: CPRM, [2020]. (Série Insumos Minerais para Agricultura, 24; Informe de Avaliação de Recursos Minerais). No prelo.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. p. 345-390.

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

IPNI (INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE). **Nutri-Facts**. Disponível em: <http://www.ipni.net/nutrifacts-brasil>. Acesso em: 25 set. 2019.

JARUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 167-182, 2003. DOI: 10.1093/bmb/ldg032

KAISER, B. N.; GRIDLEY, K. L.; BRADY, J. N.; PHILLIPS, T.; TYERMAN, S. D. The role of molybdenum in agricultural plant production. **Annals of Botany**, v. 96, p. 745-754, 2005.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. **Micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade**. Piracicaba: IPNI, 2007. 24 p. (Informações Agronômicas, 118).

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, 2011. Disponível em: [http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc33\\_4/199-CCD-7510.pdf](http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc33_4/199-CCD-7510.pdf). Acesso em: 13 maio 2020.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. **Solos sob "Cerrado": manejo da fertilidade para a produção agropecuária**. São Paulo: ANDA, 1992. 60 p.

MALAGI, G. **Respostas agronômicas e ecofisiológicas de videiras cultivar BRS Violeta, influenciadas por sistemas de adubação**. 2011. 176 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. Londres: Academic Press, 2002. 889 p.

MARTINAZZO, R.; SILVEIRA, C. A. P.; BAMBERG, A. L.; PILLON, C. N.; VALGAS, R. A. **Estimativa da geração de coprodutos de processos agroindustriais e da mineração e do potencial de fornecimento de nutrientes para a agricultura**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2015. 48 p. (Embrapa Clima Temperado. Documentos, 385).

MATTIAS, J. L. **Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina**. 2006. 164 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

MAYER, F. D. **Aproveitamento da casca de arroz em uma micro central termoelétrica: avaliação dos impactos econômicos e ambientais para o setor arrozeiro do Rio Grande do Sul**. 2009. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

MEHARG, A. A.; SUN, G.; WILLIAMS, P. N.; ADOMAKO, E.; DEACON, C.; ZHU, Y.; FELDMANN, J.; RAAB, A. Inorganic arsenic levels in baby rice are of concern. **Environmental Pollution**, v. 152, p. 746-749, 2008.

MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P. Valores de referência de qualidade para elementos traço nos solos de Minas Gerais e Espírito Santo: os bastidores de uma experiência. **Boletim Informativo da SBSCS**, v. 38, n. 1, p. 12-17, jan./abr. 2013.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic, 2001. 849 p.

MOORE, J. N.; LUOMA, S. N. Hazardous wastes from large-scale metal extraction: a case study. **Environmental Science & Technology**, v. 24, p. 1279-1285, 1990.

NAKAMURA, K.; SHIBUIA, A.; NASUTA, K.; MURAKAMI, T.; WILDNER, W.; ROMANONO, S. **Mineral exploration of the Cu-Ni PGE deposits in the Paraná basin Southern Brazil: phase II**. Tóquio: JMEC - Japan Mining Engineering Center for International Cooperation, 2003.

NORDBERG, G. F.; NOGAWA, K.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. Cadmium. In: NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. (Ed.). **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3rd ed. New York: Academic Press, 2007. p. 445-486.

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

ODP (OCEAN DRILLING PROGRAM). **ODP Final Report 2007**. Disponível em: [http://www-odp.tamu.edu/publications/179\\_SR/synth/synth\\_5.htm](http://www-odp.tamu.edu/publications/179_SR/synth/synth_5.htm). Acesso em: 04 out. 2019.

OLIVEIRA, R. F.; WINDMÖLLER, C. C.; NETO, W. B.; SOUZA, C. C.; BEINNERD, M. A.; SILVA, J. B. B. Determination of cadmium and lead in cassava employing slurry sampling and graphite furnace atomic absorption spectrometry after multivariate optimization. **Analytical Methods**, v. 5, p. 5746-5752, 2013.

OYINLOLA, E. Y.; CHUDEB, V. O. Status of available micronutrients of the basement complex rock: derived Alfisols in northern Nigeria savanna. **Tropical and Subtropical Agroecosystems**, v. 12, p. 229-237, 2010.



PAYE, H. de SÁ.; MELLO, J. W. V. de; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; FRANÇA, M. M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 2041-2051, 2010.

PILLON, C. N.; SILVEIRA, C. A. P. **Avaliação agrônômica de matérias-primas alternativas visando à otimização da adubação fosfatada e potássica em sistemas de produção de grãos**. 2011. 155 p. Relatório Final de Projeto. Edital MCT/CNPQ/CT AGRONEGÓCIO Nº 43/2008 - Uso eficiente de fontes alternativas de nutrientes para a agricultura brasileira.

PRASAD, A. S. Zinc and immunity. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 188, p. 63-69, 1998.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S. de; SILVA, W. R. da; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

RALSTON, N. V. C.; RALSTON, C. R.; BLACKWELL III, J. L.; RAYMOND, L. J. Dietary and tissues selenium in relation to methylmercury toxicity. **Neurotoxicology**, v. 29, p. 802-811, 2008.

RAMEZANIAN, A.; DAHLIN, A. S.; CAMPBELL, C. D.; HILLIER, S.; MANNERSTEDT-FOGELFORS, B.; ÖBORN, I. Addition of a volcanic rockdust to soils has no observable effects on plant yield and nutrient status or on soil microbial activity. **Plant Soil**, v. 367, p. 419-436, 2013. DOI 10.1007/s11104-012-1474-2.

RANKAMA, K.; SAHAMA, T. G. **Geochemistry**. Chicago: The University of Chicago Press, 1950. 911 p.

RATTAN, R. K.; KUMAR, M.; NARWAL, R. P.; SINGH, A. P. Soil Health and Nutritional Security: Micronutrients. In: PLATINUM JUBILEE SYMPOSIUM OF THE INDIAN SOCIETY OF SOIL SCIENCE. **Proceedings...** Indian Society of Soil Science, 2009. p. 249-265. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/230875561>. Acesso em: 05 set. 2019.

REIS, A. R.; RODAK, B. W.; PUTTI, F. F.; MORAES, M. F. **Papel fisiológico do níquel: essencialidade e toxicidez em plantas**. Piracicaba: IPNI, 2014. 15 p. (Informações Agrônômicas, 147).

RUDNICK, R. L. Composition of the continental crust. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Ed.). **Treatise on geochemistry**. Amsterdã: Elsevier Science, 2013. v. 3. The crust. p. 1-64.

SABALSAGARAY, B. S. **Levantamento de produção de resíduos agroindustriais e seu potencial de utilização na indústria da construção**. 1998. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SKERFVING, S.; BERGDAHL, I. A. Lead. In: NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3rd ed. New York: Academic Press, 2007. p. 599-643.

SMITH, N. G.; WOODBURN, J. Nickel and ethylene involvement in the senescence of leaves and flowers. **Naturwissenschaften**, v. 71, p. 210-211, 1984.

SOUSA, V. A. de. **Níveis de cádmio no solo e na água de consumo em Buriticupu-MA**. 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública e Meio Ambiente) - Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, Rio de Janeiro.

STAMFORD, N. P.; SANTOS, C. E. R.; SANTOS, P. R.; SANTOS, K. S.; MONTENEGRO, A. Effects of rock phosphate, sulphur with and without *Acidithiobacillus* and organic byproducts on mimosa (*Mimosa caesalpinifolia*) grown in a Brazilian tableland soil. **Tropical Grasslands**, v. 39, p. 54-61, 2005.

SZUBERT, E. C.; GRAZIA, C. A.; SHINTAKU, I. **Projeto Cobre em Itapiranga: relatório final**. Porto Alegre: CPRM; DNPM, 1979. 474 p.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, p. 1273-1285, 1964.

TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. **Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice – Analytical aspects and health significance**. Boca Raton: CRC Press, 1984. 264 p.

TIECHER, T.; MARTINS, A. P.; PERETTO, E. J. S.; FINK, J. R.; SANTOS, L. S.; DENARDIN, L. G. O.; TIECHER, T. L. **Evolução e estado da fertilidade do solo no Norte do Rio Grande do Sul e Sudoeste de Santa Catarina**. Porto Alegre: UFRGS, 2016. 53 p.

URE, A. M.; BERROW, M. L. The elemental constituents of soils. In: BOWEN, H. J. M. (Ed.). **Environmental Chemistry**. Londres: Royal Society of Chemistry, 1982. p. 94-204.

VAN STRAATEN, P. **Agrogeology: The use of rocks for crops**. Ontario: Enviroquest Ltd., 2007. 440 p.

VAN WIJNEN, J. H.; CLAUSING, P.; BRUNEKREEF, B. Estimated soil ingestion by children. **Environmental Research**, v. 51, p. 147-162, 1990.

VIGNOLO, G. K. **Produção e qualidade de morangos a partir de formulações de fertilizantes alternativos**. 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal de Pelotas, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Pelotas.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1217-1232, 1995.

WEERASURIYA, T. J.; PUSHPAKUMARA, S.; COORAY, P. I. Acidulated pegmatitic mica: A promising new multi-nutrient mineral fertilizer. **Fertilizer research**, v. 34, p. 67-77, 1993.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 941 p.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Cadmium**. 1992. Disponível em <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc134.htm>. Acesso em: 09 out. 2019.

ZHENG, Q. L.; NAKATSUKA, A.; MATSUMOTO, T.; ITAMURA, H. Pre-harvest nickel application to the calyx of 'Saijo' persimmon fruit prolongs postharvest shelf-life. **Postharvest Biology and Technology**, v. 42, p. 98-103, 2006.

**Embrapa**

---

*Clima Temperado*

MINISTÉRIO DA  
AGRICULTURA, PECUÁRIA  
E ABASTECIMENTO



**PÁTRIA AMADA  
BRASIL**  
GOVERNO FEDERAL