

# IDENTIFICAÇÃO DE MINERAIS DO GRUPO DAS ZEÓLITAS POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA, PARA APLICAÇÃO COMO REMINERALIZADORES DE SOLO

Ana Paula Justo<sup>1</sup>; Magda Bergmann<sup>1</sup>; Rosemary Hoff<sup>2</sup>; Mônica Mazzini Perrotta<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CPRM - Serviço Geológico do Brasil

ana.justo@cprm.gov.br, magda.bergmann@cprm.gov.br, monica.perrotta@cprm.gov.br

<sup>2</sup> EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
rose.hoff@embrapa.br

## Resumo

A utilização de zeólitas para melhorar a qualidade do solo destinado à agricultura ganha espaço em todo o mundo. A elevada capacidade de troca catiônica das zeólitas favorece a conservação de nutrientes no solo e, a alta capacidade de retenção de água em seus retículos cristalinos faz destes minerais excelentes condicionadores de solo. A ausência de depósitos de zeólitas em exploração no Brasil torna os basaltos da Formação Serra Geral da Bacia do Paraná um alvo com grande potencial para a prospecção por zeólitas naturais. Pesquisas da CPRM destacam a significativa presença de zeólitas especialmente no contato entre os derrames inferiores da Formação Serra Geral e os arenitos eólicos da Formação Botucatu no Rio Grande do Sul. A espectroscopia de reflectância é uma ferramenta capaz de contribuir para a identificação de zeólitas em campo ou laboratório, utilizando-se de análises rápidas e de baixo custo. O conhecimento prévio do comportamento espectral das zeólitas é de grande utilidade na prospecção de alvos potenciais na Formação Serra Geral (pilhas de lobos e brechas de topo de derrames basálticos). Nestas ambiências foram reconhecidas macroscopicamente heulandita, escolecita, estilbita, laumontita e mordenita. O presente trabalho apresenta os resultados de leituras em amostras representativas das paragêneses que caracterizam os diferentes blocos determinados pelo Projeto Agrominerais Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul-CPRM, com uso do espectrorradiômetro FieldSpec 3 Hi-Res<sup>®</sup> - ASD, de resolução espectral entre 0,35 e 2,5  $\mu\text{m}$ . Foram identificadas curvas espectrais referentes à estilbita, heulandita, laumontita, mordenita e possivelmente analcima e clinoptilolita, localmente associadas à calcita. Por meio de assinaturas espectrais poderão ser construídos padrões para as zeólitas, para classificação de imagens de satélite, devendo-se considerar a relação entre a dimensão dos alvos e as resoluções espaciais e espectrais dos sensores orbitais e aeroportados disponíveis para o imageamento da área de pesquisa.

**Palavras-chave:** rochagem, zeólita, espectrorradiometria, agrominerais.

## 1. Introdução

A família das zeolitas, tectossilicatos hidratados de sílica e alumínio, e portadores de cátions trocáveis como Ca, Na e K apresenta grande interesse para uso na agricultura, em função da alta capacidade de troca de cátions, da capacidade de retenção de água livre nos canais (poros) e a alta habilidade na captura de íons (Embrapa, 2008).

Nas zeólitas presentes em cavidades dos basaltos, a diversidade de espécies, bem como a presença de matriz de rocha basáltica não constituem fatores desfavoráveis à utilização agronômica, e podem mesmo se constituir em vantagens quando comparadas às zeolitas puras atualmente importadas pelo Brasil, pois se espera maior intervalo de tamanhos dos poros enquanto a matriz basáltica, em parte vítrea, pode configurar uma fonte extra de nutrientes, como Mg, Ca,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , etc.

As condições favoráveis para a formação de argilominerais e zeólitas em sequências vulcânicas são a atuação de eventos hidrotermais e metamorfismo de baixo grau. A formação de vesículas é a resposta da degazeificação do magma ainda durante o resfriamento e consequente preenchimento das cavidades está relacionado aos fluidos hidrotermais (Michelin, 2007). Como consequência da interação de águas meteóricas ou do Sistema Aquífero Guarani com os basaltos e o arenito Botucatu, as zeólitas encontram condições ideais para cristalizarem, preenchendo cavidades no basalto, e se concentrando onde a percolação de água/fluidos é favorecida.

Uma grande quantidade de ocorrências de zeolitas foi identificada em diversas ambiências do Grupo Serra Geral no Estado do Rio Grande do Sul, por meio dos trabalhos de campo do projeto Agrominerais Bacia do Paraná RS, da CPRM. Os teores e a variedade de zeolitas verificada nos basaltos amigdaloides desta extensa unidade vulcânica, especialmente no contato com os arenitos eólicos da Formação Botucatu, aponta para o potencial da região em abrigar jazimentos de grande continuidade lateral.

Segundo a região, a tipologia e as paragêneses de agrominerais dominantes (identificadas em macroscopia e por referências bibliográficas, e apresentadas em ordem crescente de abundância), são definidos no RS: **Blocos Litoral N e Região Metropolitana de Porto Alegre**, com zeolitas concentradas em pilhas de lobos dos primeiros derrames do Fácies Gramado, que interagem com areias de dunas eólicas e *intertraps* da Formação Botucatu (escolécita, heulandita, laumontita); **Bloco Central**, seja em brechas escoriáceas em topo de derrame 'a/a' (estilbita, heulandita, escolécita, calcita e mordenita) ou em pilhas de lobos amigdalóides do Fácies Gramado preenchendo cavidades do tipo amígdala e em crostas (heulandita, escolécita, mordenita); **Bloco fronteira W** brechas de topo dos derrames 'a/aCatalán (calcita, heulandita, estilbita, cabazita) e Cordilheira, do tipo *pahoehoe* (calcita>>>heulandita, escolécita) respectivamente 2º e 3º derrames do Fácies Alegrete (Bergmann et al., 2012), conforme mostra a Figura 1.

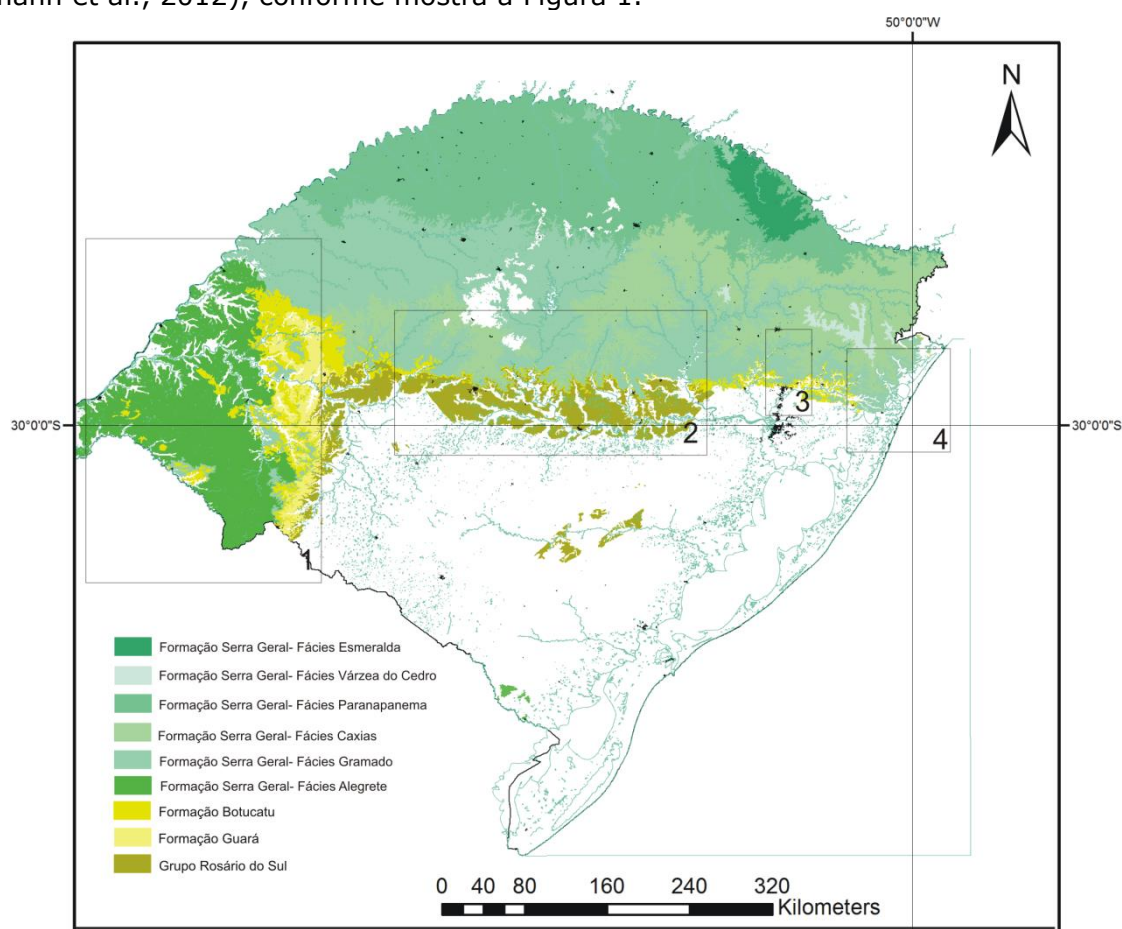


Figura 1: Mapa de localização dos domínios de basaltos amigdalóides a zeolitas no Estado do Rio Grande do Sul.

Pela extensão das ocorrências ao longo de uma faixa que circunda as escarpas do Planalto Basáltico do RS, seja no Bloco Litoral N ou ao longo da Depressão Periférica do RS, a determinação da assinatura espectral das zeólitas torna-se uma ferramenta importante para a prospecção destes minerais em escala regional. Sua ocorrência em solos coluvionares de encosta é comum, e estima-se que os colúvios ao sopé de níveis mais espessos de brechas mineralizadas ou das pilhas de lobos com maior quantidade de zeolitas portem concentração destes minerais.

No Bloco do Oeste do Rio Grande do Sul (Fácies Alegrete da Formação Serra Geral) as das brechas de topo dos derrames Catalán e Cordilheira, ambos produtores de ametista na Província Artigas no Uruguai (Hartmann et al. 2010) apresentam continuidade lateral de

dezenas de km, e são seguidas em campo por indicadores como quebras de relevo nas encostas. Em situação de altos topográficos também configuram níveis resistentes ao intemperismo, com topos de morro convexos e morros testemunhos, como os afloramentos da brecha à calcita na região do Domo do Garupá (Lisboa 1990), município de Quaraí. De maneira geral, neste bloco, a ausência de solos espessos favorece o uso de imagens orbitais para observar rochas.

## 2. Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo geral contribuir para a identificação dos minerais do Grupo das Zeólitas utilizando-se de parâmetros da espectroscopia de reflectância, por meio de análises rápidas e de baixo custo, realizadas em amostras de rocha, solo ou colúvios, no campo ou em laboratório. Por meio de assinaturas espectrais obtidas poderão ser construídos padrões para as zeólitas, a fim de auxiliar na classificação de imagens de satélite, devendo-se considerar a relação entre a dimensão dos alvos e as resoluções espaciais e espectrais dos sensores orbitais e aeroportados disponíveis para o imageamento da área de pesquisa.

## 3. Metodologia

Por meio do espectrorradiômetro FieldSpec 3 Hi-Res<sup>®</sup>-ASD, de resolução espectral entre 0,35 e 2,5  $\mu\text{m}$ , é possível caracterizar o comportamento espectral de minerais e rochas associados a fenômenos de transições eletrônicas ou vibracionais resultantes da interação da energia eletromagnética com átomos e moléculas (Figura 2). As principais feições distintivas da absorção da radiação solar pelos minerais do Grupo das Zeólitas concentram-se na região do Infravermelho Ondas Curtas - *SWIR* (*Short WaveInfrared*- 1,0 a 2,5  $\mu\text{m}$ ). Nesta região do espectro eletromagnético, restrita a processos moleculares, se manifestam as múltiplas feições de absorção de água diagnósticas das zeólitas (1,4 e 1,9  $\mu\text{m}$ ). A distinção entre espécimes dentro deste grupo de minerais requer uma análise detalhada da posição precisa das feições de absorção, bem como da forma geral do espectro.

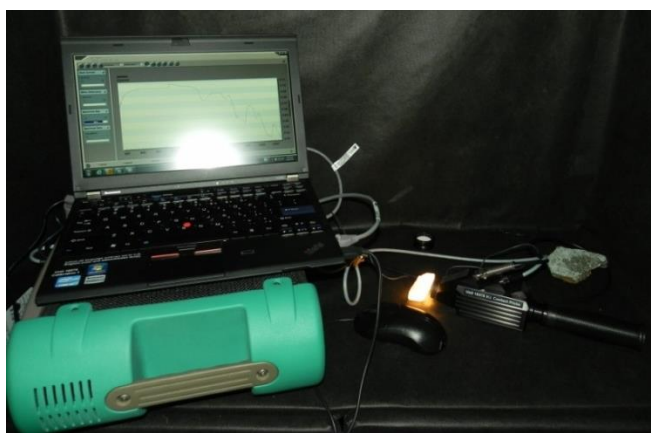


Figura 2: Espectrorradiômetro FieldSpec 3 Hi-Res<sup>®</sup>-ASD, de resolução espectral entre 0,35 e 2,5  $\mu\text{m}$ , utilizado para a caracterização do comportamento espectral de minerais e rochas.

No presente trabalho foi utilizado o *software* ENVI 4.5, para analisar comparativamente e de forma interativa, as leituras realizadas pelo espectrorradiômetro FieldSpec com as curvas espectrais registradas em bibliotecas espectrais da USGS (Clark et al 2007). Como procedimento para a interpretação dos dados é necessário observar, espectro por espectro, os comprimentos de onda associados a cada uma das feições de absorção, iniciando-se com as de primeira ordem e assim sucessivamente. Os valores destes comprimentos de onda, em conjunto com a simetria das feições de absorção e a geometria de cada curva espectral como um todo, são os critérios utilizados na determinação dos minerais constituintes das amostras, ao se comparar às curvas espectrais cadastradas nas bibliotecas espectrais já disponibilizadas pelo programa.

Para auxiliar na seleção do mineral, ou do conjunto destes, com comportamento espectral mais semelhante ao da amostra analisada, recorreu-se ao embasamento teórico das

paragêneses minerais características do metamorfismo de baixo grau da zona das zeólitas, ou mesmo aos gráficos de estabilidade com base em modelos termodinâmicos de alterações hidrotermais de baixa temperatura (Chipera & Bish, 1997).

A limitação do método para a diferenciação das espécies de zeólitas consiste na proximidade entre os comprimentos de ondas onde a luz é absorvida para cada espécie, ou seja, devido a similaridades entre a estrutura cristalina característica do grupo das zeólitas, o comportamento espectral destes minerais apresenta feições de absorção ópticas muito próximas. Este fato implica na utilização da espectroscopia de reflectância como uma ferramenta para o reconhecimento inicial, rápido e de baixo custo, de minerais de zeólitas em rochas, solos e coluviões. Consiste, portanto, em um método com potencial crescente para o mapeamento espectral, à medida que os imageamentos hiperespectrais, aéreos e orbitais, se tornarem mais acessíveis com o avanço tecnológico. Até o momento, para a confirmação do método são requeridas análises petrográficas e por Difractometria de Raio-X (DRX) visando à discriminação precisa entre as diferentes espécies de zeólitas.

Para análises realizadas em campo, tendo como fonte de radiação a luz solar, deve-se atentar para as feições de absorção atmosférica, especialmente pela água na troposfera, as quais podem mascarar as feições diagnósticas destes minerais no *SWIR*.

#### 4. Resultados

As análises por espectroscopia de reflectância permitiram identificar diferentes espécies de zeólitas nas amostras analisadas. Abaixo, seguem as análises comparativas entre as assinaturas de espécies de zeólitas cadastradas na biblioteca espectral da USGS e as amostras dos quatro blocos estudados no RS: 1) Bloco da Região Metropolitana de Porto Alegre - Morro Reuter (Figura 3 e 7a); 2) Bloco da Região Central: topos de derrames 'a'a, Brita Ouro Preto (Figura 4 e 7b); 3) Bloco da Região Oeste: brecha de topo do Derrame 'a'a Catalán (Figura 5 e 7c); 4) Bloco da Região Litorânea (Figura 6 e 7d).

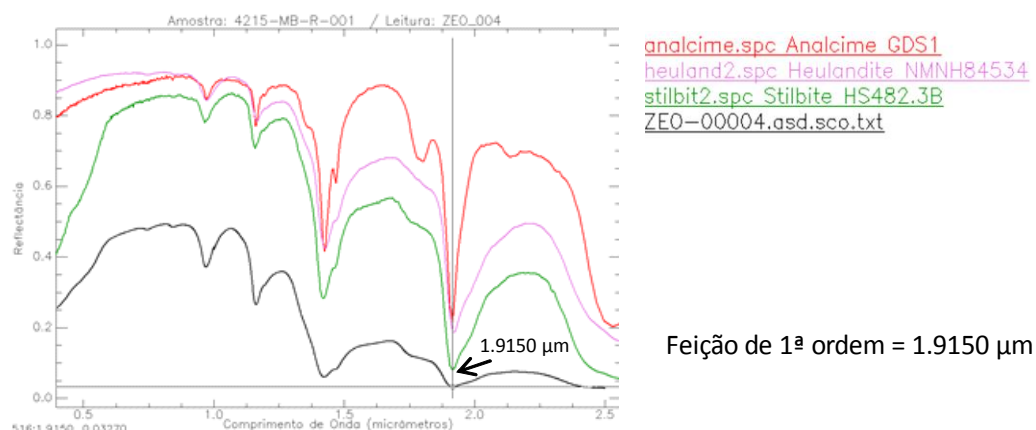


Figura 3: Em preto, curva espectral de zeólita das pilhas de lobos dos primeiros derrames do Fácies Gramado, Bloco da Região Metropolitana de Porto Alegre.

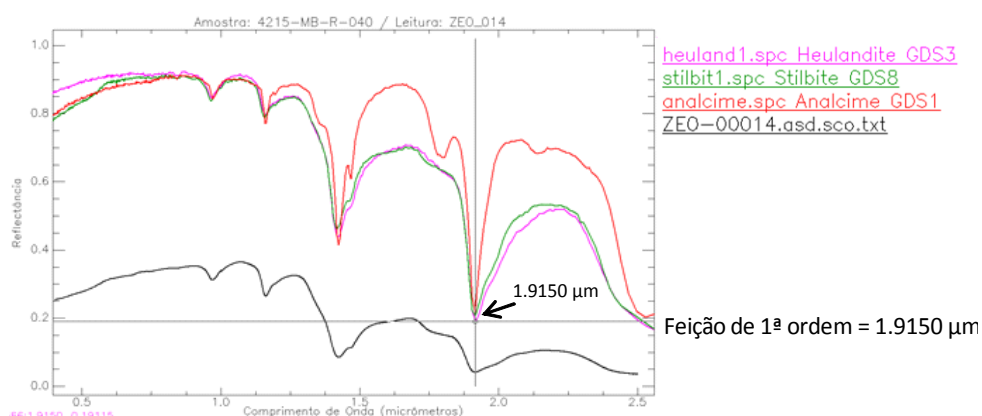


Figura 4: Em preto, curva espectral de zeólita das brechas escoriáceas em topo de derrame 'a'a, Bloco da Região Central do RS - Brita Ouro Preto.



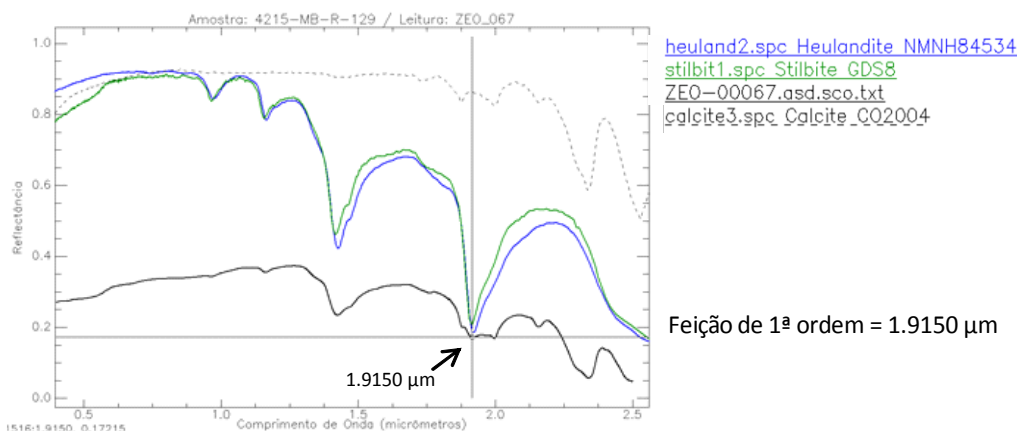


Figura 5: Em preto, curva espectral de zeólita das brechas de topo do Derrame Cordilheira, Bloco da Região Oeste do RS.

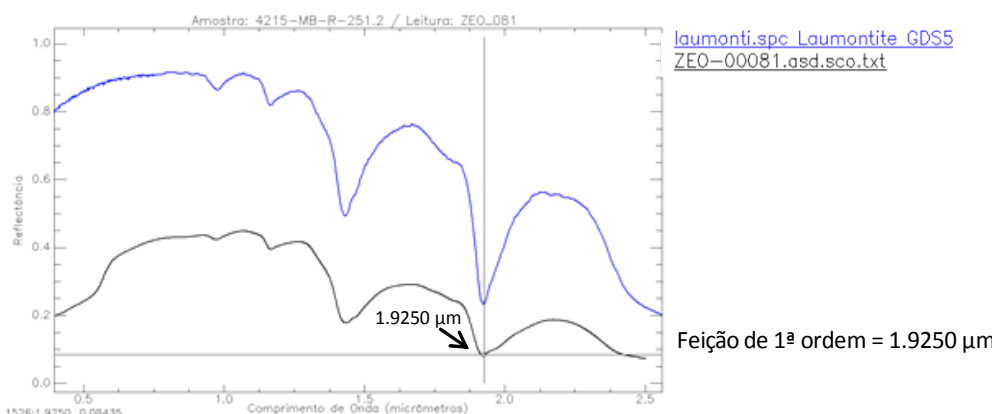


Figura 6: Em preto, curva espectral de zeólita em brecha de topo, Região Litorânea do RS.



Figura 7: Fotografias das amostras analisadas: a) Bloco da Região Metropolitana de Porto Alegre – pilha de lobos; b) Bloco da Região Central do RS - topo de derrame 'a 'a, Brita Ouro Preto I; c) do Bloco da Região Oeste do RS - brecha de topo do Derrame Cordilheira e d) Bloco da Região Litorânea do RS – brecha de topo de derrame.

## Conclusões

A espectroscopia de reflectância é uma ferramenta de grande utilidade na identificação de zeólitas em campo ou laboratório, utilizando-se de análises rápidas e de baixo custo. Os minerais do Grupo das Zeólitas apresentam feições de absorção em comprimentos de ondas muito próximos, dificultando diferenciar com precisão absoluta as diferentes espécies de zeólitas presentes em amostras de mão. Para as amostras analisadas, a espectroscopia de reflectância mostrou-se eficaz em diferenciar apenas a zeólita cálcica laumontita, com feição de absorção de 1ª ordem = 1,9250  $\mu\text{m}$ , das zeólitas que integram séries catiônicas, como as das séries Ca-Na-K: heulandita e mordenita; Ca-Na: estilbita; e Na-K: clinoptilolita; todas com feições de absorção de 1ª ordem = 1,9250  $\mu\text{m}$ . Além deste caso, para a distinção das espécies de zeólitas são necessárias análises por DRX, mais robustas, custosas e demoradas.

O conhecimento prévio do comportamento espectral de amostras com zeólitas atua como um importante guia prospectivo em escala regional. Os padrões espectrais construídos para as zeólitas contribuem para a classificação de imagens de satélite, devendo-se considerar a relação entre a dimensão dos alvos e as resoluções espaciais e espectrais dos sensores orbitais e aeroportados disponíveis para o imageamento da área de pesquisa.

## Referências Bibliográficas

ASD Remote Sensing Software <http://www.asdi.com/>. © 2013 ASD Inc.

Bergmann, M.; Toniolo, J. A. Prospecção de Agrominerais para o Rio Grande do Sul. . Workshop de insumos para agricultura sustentável. Anais: 8 pp. Embrapa Clima Temperado. Pelotas, 2012.

BERNARDI, A.C. de C. Potencial do uso de zeólitas na agropecuária [Recurso eletrônico] / Alberto C. de Campos Bernardi et al. – Dados eletrônicos. – São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008.

Chipera S.J. & Bish D.L. Thermodynamic Modeling of Zeolite Stability. Information Bridge: Department of Energy (DOE) Scientific and Technical Information, 1997.

Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R., Livo, E., Hoefen, T., Kokaly, R., Sutley, S.J., 2007, USGS digital spectral library splib06a: U.S. Geological Survey, Digital Data Series 231. 2007. <http://speclab.cr.usgs.gov/spectral-lib.html>

Hartmann, L.A.; Da Cunha Duarte, Lauren; Hans-Joachim, Masson; Michelin, C.; Rosenstengel, Leonardo Manara; Bergmann, Magda; Pertille, J.; Arena, K. R.; Duarte, S. K.; Pinto, V. M.; Barboza, E. G.; Rosa, M. L.; Wildner, W. Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdaloids and giant amethyst geodes in lavas from the southern Parana volcanic province, Brazil and Uruguay. *International Geology Review* **JCR**, v. 1, p. 1-14, 2010.

Lisboa N.A. Aspectos Morfoestruturais e Geomorfogenéticos do Extremo Sul-Occidental do Planalto Meridional, Quaraí, RS. *Ciência e Natura*, Santa Maria, V12 p105-109, 1990.

Michelin C.R.L. Sequência de formação das cavidades no basalto e seu preenchimento com zeólitas, arenito, ágata e ametista, Derrame Miolo, São Martinho da Serra, Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 50 p., 2007.