

IDENTIFICAÇÃO, GÊNESE E QUANTIFICAÇÃO DE ARGILO -  
MINERAIS EM LATOSSOLOS

Maria Regina Freire Möller

Dissertação apresentada como um dos requisitos ao Grau de  
Mestre em Agronomia, área de Concentração Solos, setor de  
Gênese e Levantamento, Faculdade de Agronomia da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

Junho, 1981

<sup>1</sup>/Químico Industrial (UFPA)

Homologada por:

Professor Egon Klamt

Orientador

Professor João Mielniczuk

Coordenador do Curso

Professor Ruben Markus

Diretor da Faculdade de Agronomia

## AGRADECIMENTOS

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária pela oportunidade de frequentar o curso e pelo apoio financeiro no decorrer do mesmo.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Ao Professor Egon Klamt, que nos momentos difíceis, nunca deixou faltar sua orientação, apoio e confiança.

Aos amigos Egon Kalmt, Lêda Pombo e Paulo Schneider pelo carinho e compreensão.

## SUMÁRIO

	Página
Introdução .....	1
I. IDENTIFICAÇÃO E GÊNESE DE ARGILO-MINERAIS EM LATOSSOLO ROXO	
Resumo .....	3
Summary .....	4
1. Revisão Bibliográfica .....	5
2. Material e Métodos .....	11
2.1. Separação da fração argila e identificação mineralógica .....	11
2.2. Seleção e preparo das amostras para o intemperismo .....	14
2.3. Intemperismo artificial .....	14
2.4. Condições de operação do Raios-X e do Derivatoógrafo .....	16
3. Resultados e Discussão .....	17
3.1. Composição mineralógica da fração argila isenta de óxidos de ferro .....	17
3.2. Origem da vermiculita cloritizada .....	23
3.3. Degradação da vermiculita cloritizada .....	24
3.4. Intemperismo artificial .....	27
4. Conclusões .....	43
5. Bibliografia Citada .....	44
II. QUANTIFICAÇÃO DE CAULINITA EM LATOSSOLO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	
Resumo .....	47
Summary .....	48

	Página
1. Revisão Bibliográfica .....	49
2. Material e Métodos .....	52
2.1. Separação das frações e escolha dos padrões e diluente .....	52
2.2. Preparação das curvas de calibração .....	54
2.3. Quantificação mineralógica .....	55
3. Resultados e Discussão .....	57
3.1. Relação granulométrica e composição mineralógica .....	57
3.2. Escolha das frações padrões e do diluente para as curvas .....	59
3.3. Obtenção das curvas de calibração .....	60
4. Conclusões .....	71
5. Bibliografia Citada .....	72
6. Apêndices .....	74

## RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
I. IDENTIFICAÇÃO E GÊNESE DE ARGILO-MINERAIS EM LATOSSOLO ROXO	
1. Principais características físicas, químicas e mineralógicas do Latossolo Roxo (TYPIC HAPLORTHOX)	12
2. $Al^{+3}$ , $Fe^{+3}$ , $Mg^{+2}$ e $K^{+}$ removidos pelo citrato de sódio e, efeito da remoção na CTC	22
3. $Si^{+4}$ , $Al^{+3}$ , $Mg^{+2}$ e $K^{+}$ liberados pelos minerais durante o intemperismo	30
II. QUANTIFICAÇÃO DE CAULINITA EM LATOSSOLO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	
1. Propriedades físicas, químicas e mineralógicas do Latossolo Amarelo (TYPIC HAPLORTHOX)	53
2. Composição mineralógica da argila do Latossolo Amarelo (TYPIC HAPLORTHOX)	66

## RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
<b>I. IDENTIFICAÇÃO E GÊNESE DE ARGILO-MINERAIS EM LATOSSOLO ROXO</b>	
1. Conversão da estrutura da clorita (a) em serpentina (b) .....	9
2. Difrátogramas de raios-X da argila sem ferro dos horizontes $A_p$ e $B_{22}$ do Latossolo Roxo .....	18
3. Difrátogramas de raios-X das frações granulométricas $0,5\mu - 1,0\mu$ do horizonte $A_p$ e $1,5\mu - 2,0\mu$ do horizonte $B_{22}$ , isentas de ferro .....	20
4. Difrátogramas de raios-X da argila dos horizontes $A_p$ e $B_{22}$ , sem ferro e tratadas com citrato de sódio .....	21
5. Difrátogramas de raios-X das frações granulométricas da argila sem ferro, do horizonte $A_p$ .....	25
6. Difrátogramas de raios-X das frações granulométricas da argila sem ferro, do horizonte $B_{22}$ .....	26
7. Difrátogramas de raios-X da fração $0,5\mu - 2,0\mu$ do horizonte $B_{22}$ saturada com magnésio; antes e após os tratamentos .....	29
8. Difrátogramas de raios-X da fração $0,5\mu - 2,0\mu$ do horizonte $B_{22}$ saturada com potássio, aquecida a $300^\circ\text{C}$ ; antes e após os tratamentos .....	31
9. Difrátogramas de raios-X da fração $0,2\mu - 0,2\mu$ do horizonte $A_p$ saturada com potássio; antes e após os tratamentos .....	33

	Página
10. Difrátogramas de raios-X da fração 0,2 $\mu$ - 2,0 $\mu$ do horizonte A <sub>p</sub> saturada com potássio, aquecida à 200°C; antes e após os tratamentos .....	35
11. Difrátogramas de raios-X da fração 0,2 $\mu$ - 2,0 $\mu$ do horizonte A <sub>p</sub> saturada com magnésio; antes e após os tratamentos ácidos .....	36
12. Derivatogramas e curva da gibbsita padrão ....	37
13. Derivatogramas da fração 0,2 $\mu$ - 2,0 $\mu$ do horizonte A <sub>p</sub> ; antes e após os tratamentos .....	38
14. Difrátogramas de raios-X da fração 0,2 $\mu$ - 2,0 $\mu$ do horizonte A <sub>p</sub> saturada com magnésio; antes e após o tratamento .....	39
15. Difrátogramas de raios-X da fração < 0,2 $\mu$ do horizonte A <sub>p</sub> saturada com magnésio; antes e após os tratamentos .....	41
II. QUANTIFICAÇÃO DE CAULINITA EM LATOSSOLO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	
1. Difrátogramas de raios-X, em lâminas orientadas, das frações granulométricas da argila dos horizontes A <sub>1</sub> e B <sub>22</sub> do Latossolo Amarelo .....	58
2. Difrátogramas de raios-X, em lâminas de pó, dos pontos da curva do padrão de caulinita separado da fração argila do horizonte A <sub>1</sub> do Latossolo Amarelo com variação do ângulo 2 $\theta$ de 2 $\theta$ /min.	61
3. Curvas de calibração da caulinita separada das argilas dos horizontes A <sub>1</sub> e B <sub>22</sub> do Latossolo Amarelo .....	63
4. Curva de calibração da gibbsita por Análise Térmica Diferencial .....	64
5. Derivatogramas dos horizontes A <sub>1</sub> e B <sub>22</sub> do Latossolo Amarelo .....	67
6. Difrátogramas de raios-X, em lâminas de pó, da argila dos horizontes A <sub>1</sub> e B <sub>22</sub> do Latossolo Amarelo .....	68



7. Difratoqramas de caulinita (7,09A) da argila dos horizontes A <sub>1</sub> e B <sub>22</sub> do Lotossolo Amarelo e do padrão interno (2,30A) adicionado .....	69
---	----

## INTRODUÇÃO

A composição mineralógica é um dos parâmetros usados na classificação dos latossolos nos níveis categóricos de Grande Grupo e Família do "Soil Taxonomy". Além disso, a determinação da mesma é importante para avaliar as propriedades físicas e químicas destes solos.

A caulinita, os óxidos e hidróxidos de ferro, e a gibbsita estão em equilíbrio com o processo de latolização por isso são considerados minerais não intemperizáveis, nestes solos. A quantificação destes minerais permite avaliar o grau de desenvolvimento dos mesmos. Entretanto, dentre os minerais citados, a quantificação da caulinita por métodos químicos, termogravimétricos e difratometria de raios-X, é de precisão duvidosa.

Em Latossolos, também ocorrem filossilicatos 2 : 1, os minerais cloritizados, de difícil identificação que algumas vezes têm sido considerados, não intemperizáveis. Mas, a escassez de dados impedem uma afirmação definitiva sobre sua estabilidade nas diferentes condições de intemperismo.

Neste trabalho, constituído de duas partes, são comparados métodos de quantificação de caulinita por difratometria de raios-X e, além disso, a identificação e gênese de

mineral cloritizado encontrado nos Latossolos.

IDENTIFICAÇÃO E GÊNESE DE ARGILO-MINERAIS EM LATOSSO-  
LO ROXO

Autor: Maria Regina Freire Moller  
Orientador: Prof. Egon Klamt

RESUMO

Foram efetuadas análises químicas, de difração de raios-X, termodiferenciais e ensaios de intemperismo na fração argila de dois horizontes de um Latossolo Roxo, para identificar a composição mineralógica e a sequência de intemperismo neste solo. Identificou-se entre os componentes mineralógicos da fração coloidal, sem ferro, mica, vermiculita cloritizada com material interlamilar predominantemente aluminoso, caulinita e gibbsita.

A cloritização da vermiculita dificulta sua identificação por difratometria de raios-X, diminui sua capacidade de troca de cátions, mas confere ao mineral maior estabilidade ao intemperismo ácido.

Os testes de intemperismo indicam que o mineral cloritizado é originário da mica e se degrada em caulinita através da gibbsita.

1/ Dissertação de Mestrado em Agronomia (Setor Solos)  
Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (77 p.) - junho, 1981.

IDENTIFICATION AND GENESIS OF CLAY MINERALS IN  
OXISOL

Author: Maria Regina Freire Möller  
Adviser: Prof. Egon Klamt

SUMMARY

Chemical analysis, X-ray diffraction, differential thermo-analysis and weathering tests were conducted in the clay fraction of two TYPIC HAPLORTHOX horizons, with the purpose to identify the mineralogical composition and its weathering sequence.

Mica, Al -interlayer vermiculite, kaolinite and gibbsite were identified in the deferrated clay fraction.

Vermiculite's chloritization difficults its identification by X-ray diffractometry and, reduces its cation exchange capacity, but it gives more stability in acid weathering.

The weathering tests indicated that the chloritized vermiculite is originated from mica's alteration and degrades to kaolinite through gibbsite.

1/M.Sc. Dissertation in Agriculture (Soils) - Agricultural School - Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre (77 p.) - June, 1981.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em alguns solos ocorrem filossilicatos de  $14\text{\AA}$  com capacidade de troca de cátions, superfície específica, resistência a colapsar e expandir intermediárias entre a clorita e a vermiculita ou montmorilonita, que tem sido genericamente denominados de minerais cloritizados. Estes minerais tem a estrutura de uma vermiculita ou montmorilonita, com lâminas incompletas de hidróxidos, entre suas camadas. Quando aquecidos sofrem diminuição do espaçamento basal, o que permite diferenciá-los das cloritas, por difração de raios - X (DIXON e JACKSON, 1962). Mas, como esta colaptação e expansão também dependem do teor de umidade e da densidade de carga do mineral (HARWARD et alii, 1969), algumas vezes tem sido recomendada a extração prévia dos polímeros por métodos químicos como os de RICH e OBENSHAIN (1955), DIXON e JACKSON (1962) e FRINK (1965) que, além de permitir a identificação do mineral cloritizado, mostra a natureza da cloritização.

Os minerais cloritizados podem ser originados pela degradação das cloritas; no entanto, este processo não explica sua presença em solos bem desenvolvidos, pois as cloritas herdadas (orto-cloritas) rapidamente perdem suas lâminas de hidróxidos em meio ácido (STEPHEN citado por

BRYDON et alii, 1961).

A cloritização, é um outro processo genético possível de originar minerais cloritizados, que ocorre quando polímeros de hidróxidos, se depositam nos espaços interlaminares das vermiculitas ou das montmorilonitas.

Levando-se em consideração o Kps dos hidróxidos de  $Mg^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  e  $Al^{+3}$ , cátions que ocorrem em grandes quantidades nos solos, espera-se que a precipitação do primeiro ocorra em meio alcalino, e os demais em meio ácido. Entretanto, nos solos ácidos e bem drenados ocorrem com maior frequência cloritizações essencialmente aluminosas como observaram SAWHNEY (1960), DIXON e JACKSON (1962), Le ROUX (1973) e De KNIPE e LAVERDIÈRE (1980), já que as condições oxidantes do meio, favorecem mais a estabilidade dos óxidos de ferro, que a dos hidróxidos de ferro interlaminares (RICH, 1968).

O tipo de polímero absorvido pelas vermiculitas e montmorilonitas, vai influenciar diretamente no grau de cloritização do mineral e sua estabilidade.

As vermiculitas que têm carga alta e um espaço interlaminar reduzido, absorvem preferentemente polímeros pequenos de alta carga, do tipo  $[Al_6(OH)_{12}]^{+6}$  e  $[Al_{10}(OH)_{22}]^{+8}$  que, ocorrem em pH baixo, quando a relação molar OH/Al da solução está entre 0,3 e 2,1 (HSU e BATES, 1964). Em presença de polímeros maiores, o mineral formado é pouco desenvolvido e instável (CARSTEA, 1967).

As montmorilonitas, por serem expansivas e de baixa carga, preferem os polímeros maiores do tipo  $Al(OH)_3$

(SHEN e RICH, 1962), sendo o mineral formado mais instável que o anterior.

Nos Oxisols, dificilmente são encontradas montmorilonitas e vermiculitas, uma vez que as condições não favorecem sua estabilidade, conforme mostram os diagramas desenvolvidos por KITTRICK (1969 e 1973). Nesses solos, a gênese dos minerais cloritizados envolve uma etapa anterior à cloritização, normalmente a degradação da mica como observou Le ROUX (1973). Essa degradação se inicia quando o  $K^+$  interlaminar do mineral é trocado pela água; a seguir o ferro estrutural se oxida, algumas oxidrilas são neutralizadas e o magnésio migra através das camadas para reestabelecer o equilíbrio perturbado (MILLOT, 1970 e KITTRICK, 1973). Com essas mudanças estruturais, a mica se transforma em vermiculita. Entretanto, paralelamente ela se dissolve mas, em taxa inferior a de liberação do  $K^+$  (KITTRICK, 1973), o que permite a vermiculita formada se estabilizar pela absorção dos polímeros aluminosos fornecidos à solução.

Para as montmorilonitas o processo é semelhante. Embora KITTRICK (1973) considere que a mica sempre se degrada em vermiculita, RICH e COOK (1963) condicionam o produto do intemperismo à estrutura da mica, sua cristalinidade e suas substituições isomórficas.

Algumas vezes o mineral cloritizado encontrado nos solos é mais estável ao intemperismo ácido que a caulinita (Le ROUX, 1973), podendo se degradar em gibbsita (FRINK, 1965). Já JACKSON e SHERMAN (1953) os consideram menos estáveis em



sua seqüência de intemperismo. Para estes os minerais cloritizados originam a caulinita.

A transformação direta do mineral cloritizado em caulinita, pode ser explicada por dois processos: degradação e rearranjo da fase sólida.

O primeiro prevê a dessilicatação do mineral, enquanto o outro citado por BRINDLEY (1972) é baseado nas observações de laboratório, onde cloritas com camadas brucíticas se transformam em serpentinas, sob condições específicas de pressão e temperatura, por simples rearranjo cristalino. Como os minerais cloritizados fazem parte dos interestratificados por zona, em algumas regiões existem cloritas onde ocorreria o rearranjo. Conforme se observa na Figura 1, o balanço energético envolvido no processo não é simples, pela necessidade da invasão do silício de alguns tetraédros. As condições do solo para que ocorra este fenômeno, não são conhecidas.

A transformação dos minerais cloritizados em gibbsita, pode ser explicada pelas observações de WOLLAST (1961). Segundo o autor, os minerais quando se dessilicam, criam uma camada amorfa superficial enriquecida de alumínio, já que o  $H_4SiO_4$  é mais solúvel na maioria dos pH dos solos que os compostos aluminosos. A partir da formação desta camada superficial amorfa, os íons liberados pela alteração do mineral se difundem através da mesma, mais lentamente para a solução. Estas camadas vão aos poucos se cristalizando, com formação de gibbsita. Dependendo do teor de silício mantido

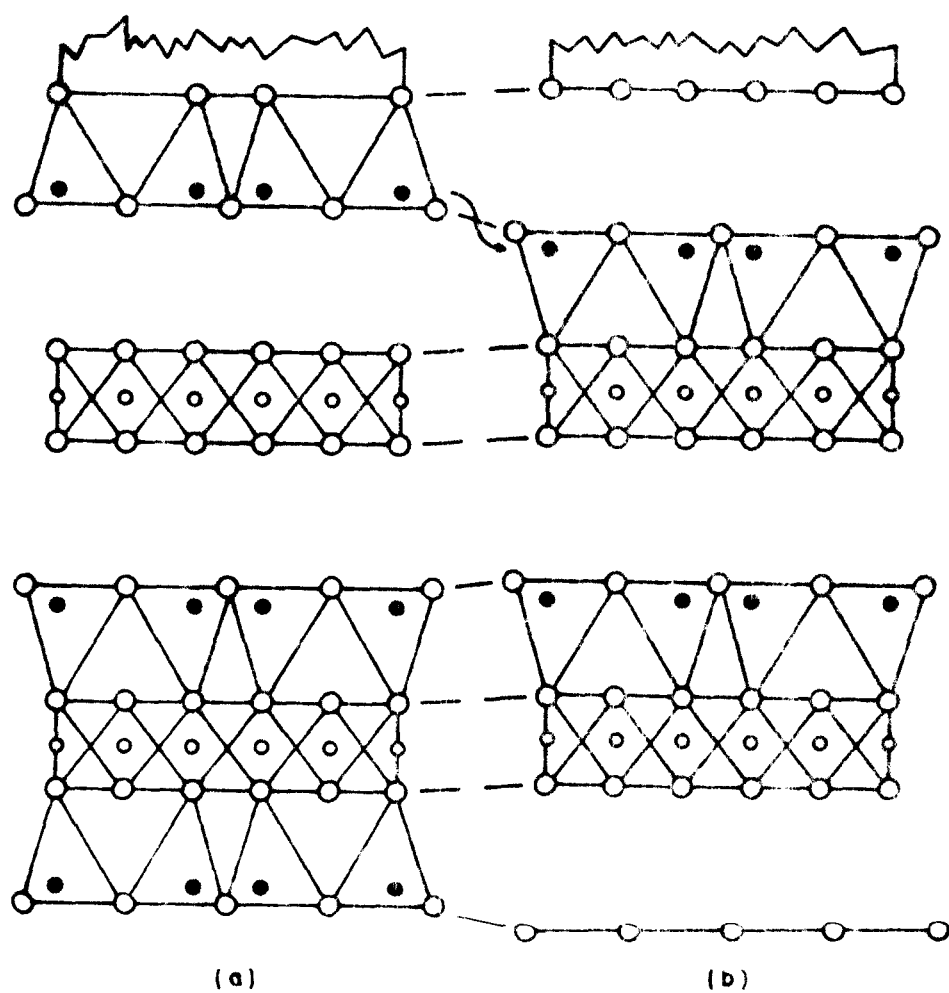


Figura 1. CONVERSÃO DA ESTRUTURA DA CLORITA  
(a) EM SERPENTINA (b) (BRINDLEY E  
GILLERY CITADO POR BRINDLEY, 1972)

na solução, pode haver formação de caulinita pela reação do material amorfo com a sílica da solução ou então, através da ressilicificação da gibbsita formada.

No Latossolo Roxo (TYPIC HAPLORTHOX) estudado, ocorrem significativas quantidades de mineral cloritizado ainda não identificado. Neste trabalho o mineral cloritizado foi caracterizado e efetuou-se ensaios de intemperismo artificial para tentar o estabelecimento da seqüência de intemperismo dos minerais do solo.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

As análises mineralógicas e químicas e, os ensaios de intemperismo foram efetuados na fração argila dos horizontes A<sub>p</sub> e B<sub>22</sub> de um Latossolo Roxo (TYPIC HAPLORTHOX) da unidade de mapeamento Santo Angelo, coletado na região das Missões do R. S., município de Santo Angelo, na área do Centro de Atividades Agrícolas da Cooperativa Triticola Santo Angelense.

Na Tabela 1 são apresentadas algumas características físicas, químicas e mineralógicas deste solo, originado do basalto (BRASIL, 1973).

### 2.1. Separação da fração argila e identificação mineralógica

Após o solo sofrer remoção de matéria orgânica pela H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (JACKSON, 1956) e do material amorfo pelo oxalato (Mc KEAGUE e DAY, 1966), a fração argila foi separada por sedimentação natural da suspensão em água e, submetida a remoção de óxidos de ferro livre (MEHRA e JACKSON, 1959).

Uma primeira caracterização mineralógica por difração de raios-X foi feita na fração argila isenta de óxidos

TABELA 1. Principais características físicas, químicas e mineralógicas do Latossolo Roxo (TYPIC HAPLORTHOX).

Hor.	Prof. (cm)	Distribuição de Partículas (%)				C.Org. %	pH (1:1)	
		Areia	Silte	Argila	Argila N.		H <sub>2</sub> O	KCl
A <sub>p</sub>	0- 15	6	27	67	33	1,24	5,2	4,3
B <sub>22</sub>	60-180	4	14	82	0	0,29	5,0	4,0
-----								
mE/100g		mE/100g		v	Ataque sulfúrico - 1,47 (%)			
Al <sup>+3</sup> troc.		S	T	%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0,99		7,17	13,61	53	23,50	19,38	20,56	
0,99		1,32	6,77	19	19,62	25,24	16,97	
-----								
Composição mineralógica da argila								
Can.	Ht.	Mt.	Goe.	2 : 1				
++	+	+	+	+				
++	+	+		+				

Legenda: Cau - Caulinita; Ht - Hematita; Mt - Magnetita;  
 Goe - Goethita; 2:1 - Argilo-mineral Interestrati-  
 ficado.  
 ++ - dominante  
 + - presente

de ferro, usando-se lâminas orientadas por sedimentação natural, nos tratamentos  $Mg^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  glicol,  $K^+$  e  $K^+$  550°C (JACKSON, 1956). Dada a dificuldade de identificar o mineral  $\approx 14\overset{\circ}{\text{Å}}$  nos difratogramas assim obtidos, a argila isenta de ferro foi fracionada nos tamanhos de  $2,0\mu - 1,5\mu$ ;  $1,5\mu - 1,0\mu$ ;  $1,0\mu - 0,5\mu$ ;  $0,5\mu - 0,2\mu$  e  $<0,2\mu$  em centrífuga Internacional nº 2 (TANNER e JACKSON, 1947) e cada fração foi analisada ao raios-X nos tratamentos anteriormente citados.

Como este tratamento não foi suficiente para identificar o mineral  $\approx 14\overset{\circ}{\text{Å}}$ , embora tenha mostrado se tratar de mineral cloritizado, extraiu-se o material interlaminar do mesmo. O tratamento foi feito com citrato de sódio M à quente, por duas horas (FRINK, 1965). O método embora não seja o mais eficiente, é o que dá melhor proporcionalidade entre os elementos extraídos e aqueles presentes nas lâminas (FRINK, 1965).

O mineral  $14\overset{\circ}{\text{Å}}$  foi então identificado por difração de raios-X e a fração interlaminar caracterizada pela determinação do  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  e  $Fe^{+3}$  por absorção atômica e o  $K^+$  por fotometria de chama. O efeito da camada interlaminar sobre a capacidade de troca de cátions do mineral, foi medida pela troca do  $Ca^{+2}$  por  $Mg^{+2}$  antes e após o ataque do citrato de sódio.

Na argila do horizonte  $A_p$ , foi feita análise térmica diferencial para identificação da gibbsita.

## 2.2. Seleção e preparo das amostras para o intemperismo

A seleção do material para o intemperismo foi feita nos difratogramas em lâminas orientadas, da argila fracionada, usando-se como critério as maiores concentrações de caulinita, minerais  $\approx 14\text{\AA}$  e mica.

Após a seleção, novo fracionamento e difrações de raios-X foram feitas para a obtenção das quantidades necessárias aos ensaios e controle das amostras.

As amostras foram então saturadas com  $H^+$  pelo HCl 0,1N, secas ao ar, peneiradas através de malha 270 mesh e, submetidas ao intemperismo artificial.

## 2.3. Intemperismo artificial

Para observar as degradações e agradações que ocorrem neste solo, foram selecionadas e intemperizadas as frações com diâmetros compreendidos entre  $0,5\mu - 2,0\mu$  do horizonte  $B_{22}$  e  $0,2\mu - 2,0\mu$  e  $< 0,2\mu$  do horizonte  $A_p$  respectivamente as de maior concentração de mica, mineral cloritizado e caulinita.

O intemperismo no laboratório, feito com repetição, constituiu-se em colocar a faixa granulométrica selecionada e água, em membrana de diálise que foi posteriormente vedada. Essas membranas foram colocadas em tudos de polietileno contendo água ou água e resina trocadora de cátions Merck nº 1

saturada com  $H^+$ , numa proporção sólido x solução de aproximadamente 1:50.

O sistema arrolhado, foi colocado em estufa a  $50^{\circ}C$  por períodos de 52 ou 105 dias, com remoção semanal da solução.

A resina foi recuperada em cada troca da solução por 3 lavagens com HCl 10%. O líquido proveniente das lavagens foi adicionado às soluções anteriormente retiradas do sistema, para a determinação dos cátions liberados pelo intemperismo. Os elementos liberados foram medidos nos extratos semanalmente nos primeiros 21 dias e depois, de duas em duas semanas; sendo o alumínio determinado pelo método do alumínio, o silício pelo azul de molibdênio, o magnésio por absorção atômica e o potássio por fotometria de chama. Durante as primeiras semanas, foi também controlado o pH das soluções antes e após os períodos de intemperismo.

O material amorfo formado, foi removido das amostras após o intemperismo, pelo oxalato de amônio (Mc KEAGUE e DAY, 1966) e medidos o  $Si^{+4}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$  e  $K^+$  de maneira idêntica aos da solução.

Nas amostras intemperizadas e sem amorfos, foram feitas difrações de raios-X em lâminas orientadas por sedimentação natural, saturadas com  $Mg^{+2}$  e,  $K^+$  a temperatura ambiente e aquecidas de 100 em  $100^{\circ}C$  até  $500^{\circ}C$ . Por comparação com os difratogramas obtidos nos mesmos tratamentos, sobre amostras não intemperizadas artificialmente, pode-se observar as alterações sofridas pelos minerais durante o



intemperismo.

Na fração onde os difratogramas mostraram maior modificação no comportamento da gibbsita, foram feitas análises quantitativas deste mineral, por análise térmica diferencial (WATANABE e SUGÔ, 1975).

#### 2.4. Condições de operação do Raios-X e do Derivatôgrafo

Nas difrações de raios-X, foi usado o aparelho Philips Norelco, com radiações Co-K $\alpha$ , filtro de ferro, corrente do tubo de 40 KV e 30 mA; sistema de fendas do goniômetro 1 $^{\circ}$ DS; 0,2 $^{\circ}$ RS; 1 $^{\circ}$ SS; variação do ângulo 2 $\theta$  de 2 $\theta$ /min, constante de tempo 10 segundos, nas escalas de 400 e 1.000 cps.

Nas análises termodiferenciais o derivatôgrafo utilizado F. Paulik, J. Paulik e L. Erdey, foi calibrado para sensibilidade de 1/5 TA, velocidade de aquecimento de 5,1 $^{\circ}$ C/min, em atmosfera normal.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Composição mineralógica da fração argila isenta de óxidos de ferro

Nos difratogramas da argila isenta de óxidos de ferro dos horizontes  $A_p$  e  $B_{22}$  do Latossolo estudado (Figura 2) a caulinita ( $7,09\text{\AA}$  e  $3,52\text{\AA}$ ) é o mineral dominante. Observa-se ainda, no horizonte  $B_{22}$ , as reflexões da mica ( $9,78\text{\AA}$  e  $4,78\text{\AA}$ ) e em ambos os horizontes uma outra alargada entre  $10\text{\AA}$  e  $14\text{\AA}$ , cuja identificação mineralógica é dificultada pela largura do pico, numa região do difratograma onde, pequenos desvios na determinação do ângulo  $2\theta$ , provoca grandes erros no espaçamento  $d$ . Uma outra dificuldade na identificação deste mineral advém de seu comportamento frente aos diversos tratamentos rotineiros de identificação por difração de raios-X.

No horizonte  $A_p$  (Figura 2), a reflexão de  $13,69\text{\AA}$  produz pela glicolagem, uma série de picos difusos entre  $13\text{\AA}$  e  $17\text{\AA}$ ; na saturação com  $K^+$  não se altera e, no aquecimento forma mais uma vez picos difusos em torno de  $10\text{\AA}$ . No horizonte  $B_{22}$ , o mineral responsável pela reflexão de  $11,36\text{\AA}$ , não se expande com glicol nem contrai com a saturação de  $K^+$

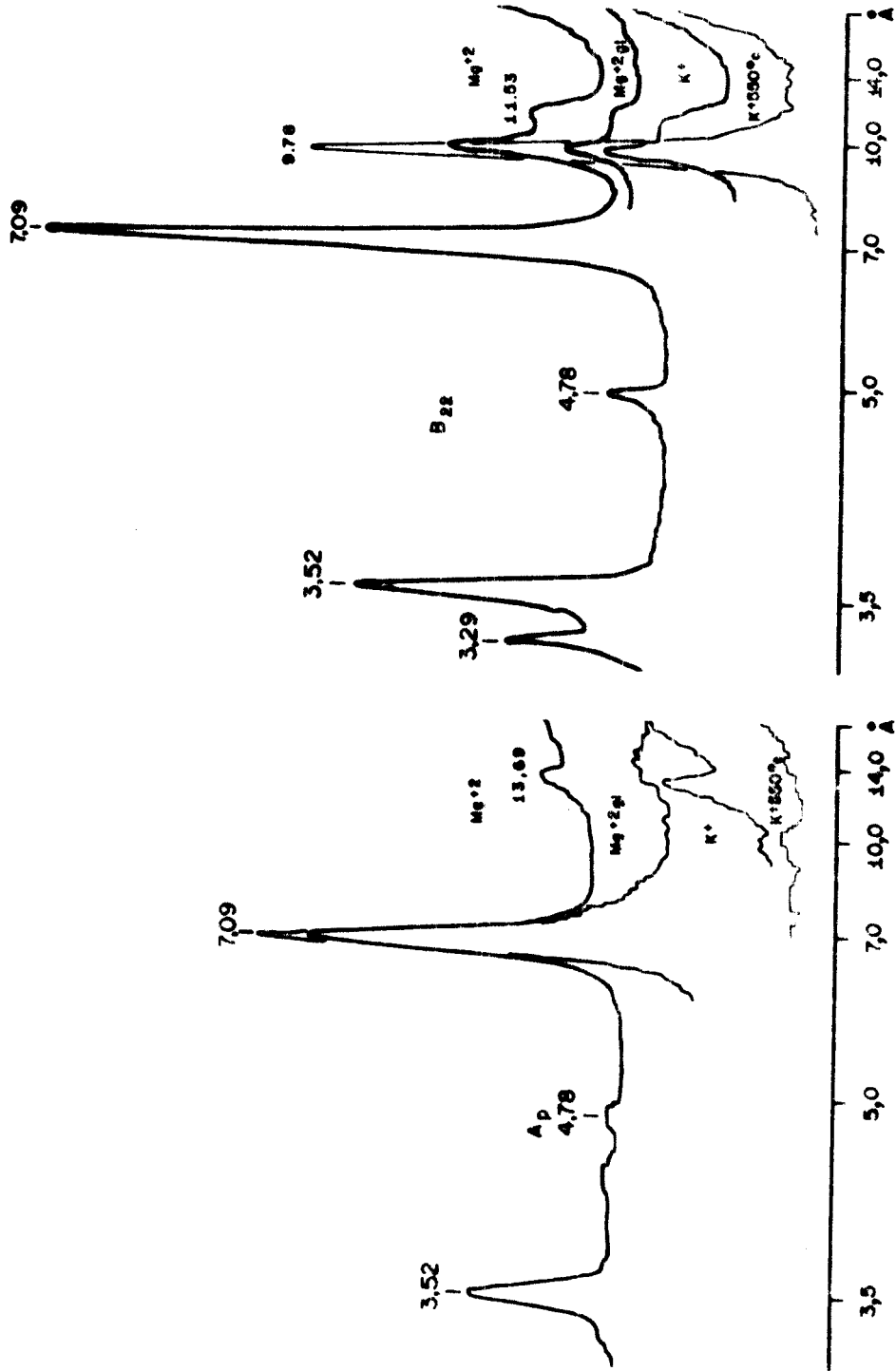


Figura 2. DIFRATOGRAMAS DE RAIOSX DA ARGILA SEM FERRO, DOS HORIZONTES Ap e B<sub>22</sub> DO LATOSSOLO ROXO.

mas, quando aquecido colapsa em  $10\text{\AA}$ .

O comportamento do mineral frente aos diversos tratamentos rotineiros de identificação por difração de raios-X, não é típica das cloritas nem vermiculitas ou montmorilonitas (JACKSON, 1956).

O mineral pode ser melhor analisado nos difratogramas obtidos após sua concentração pelo fracionamento (Figura 3). As duas reflexões anteriormente fixadas em  $13,69\text{\AA}$  e  $11,63\text{\AA}$ , respectivamente nos horizontes  $A_p$  e  $B_{22}$ , agora melhor definidas em  $13,96\text{\AA}$  e  $13,69\text{\AA}$ , não se alteram com a glicolagem nem saturação com  $K^+$  mas, após o aquecimento, no horizonte  $A_p$  aparecem duas reflexões distintas enquanto no horizonte  $B_{22}$ , a colapsoação em  $9,78\text{\AA}$  é completa.

A reação do mineral ao aquecimento, sugere que há uma camada interlaminar incompleta de hidróxidos inibindo a colapsoação e que esta camada é mais completa no mineral do horizonte superficial (DIXON e JACKSON, 1962 e HSU e BATES, 1964).

Ainda na Figura 3 pode-se observar no horizonte  $A_p$ , uma pequena reflexão da mica ( $9,78\text{\AA}$ ) que não havia sido notada anteriormente.

Com a remoção parcial da camada interlaminar, o mineral cloritizado do horizonte  $B_{22}$  quando saturado com  $K^+$  mostra uma acentuada tendência a colapsar (Figura 4), enquanto o tratamento com glicol pouco altera seu espaçamento portanto, o mineral presente no solo é a vermiculita cloritizada.

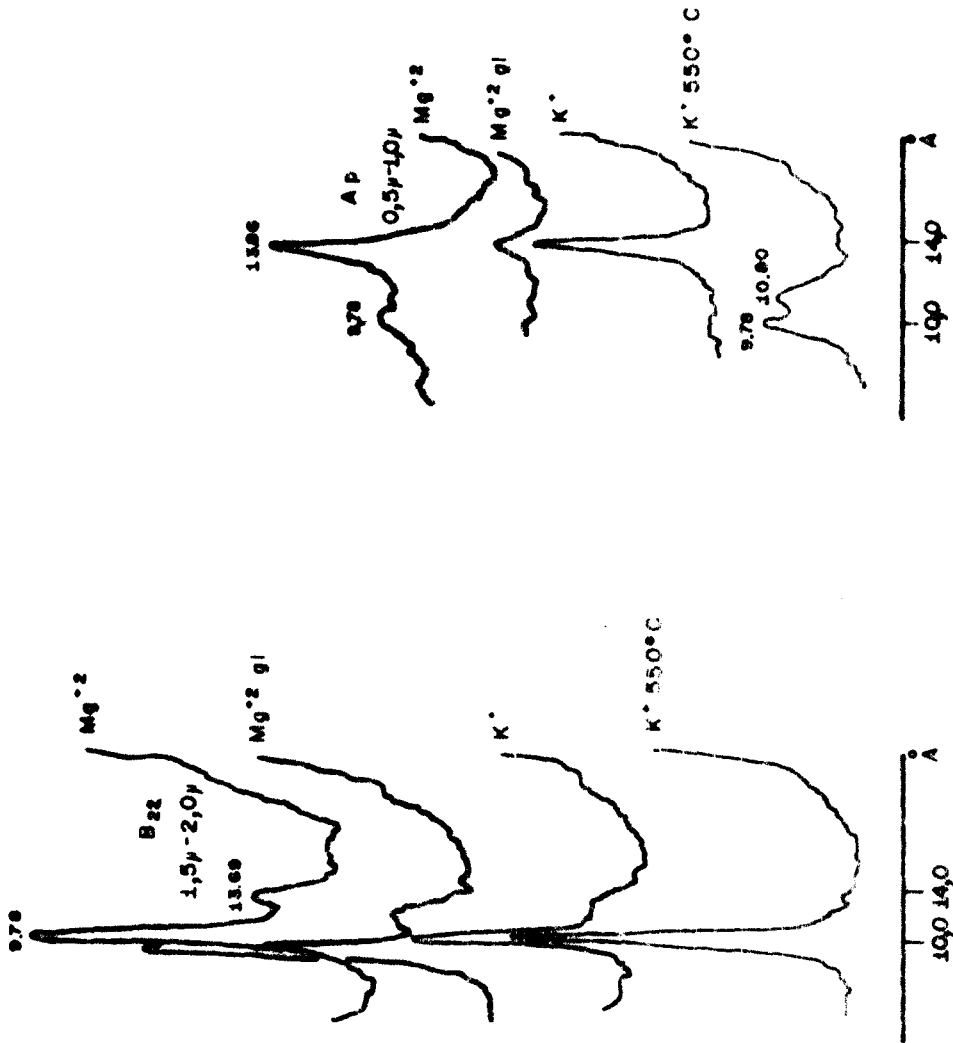


Figura 3. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS 0,5µ-1,0µ DO HORIZONTE AP E 1,5µ-2,0µ DO HORIZONTE B22, ISENTAS DE FERRO.

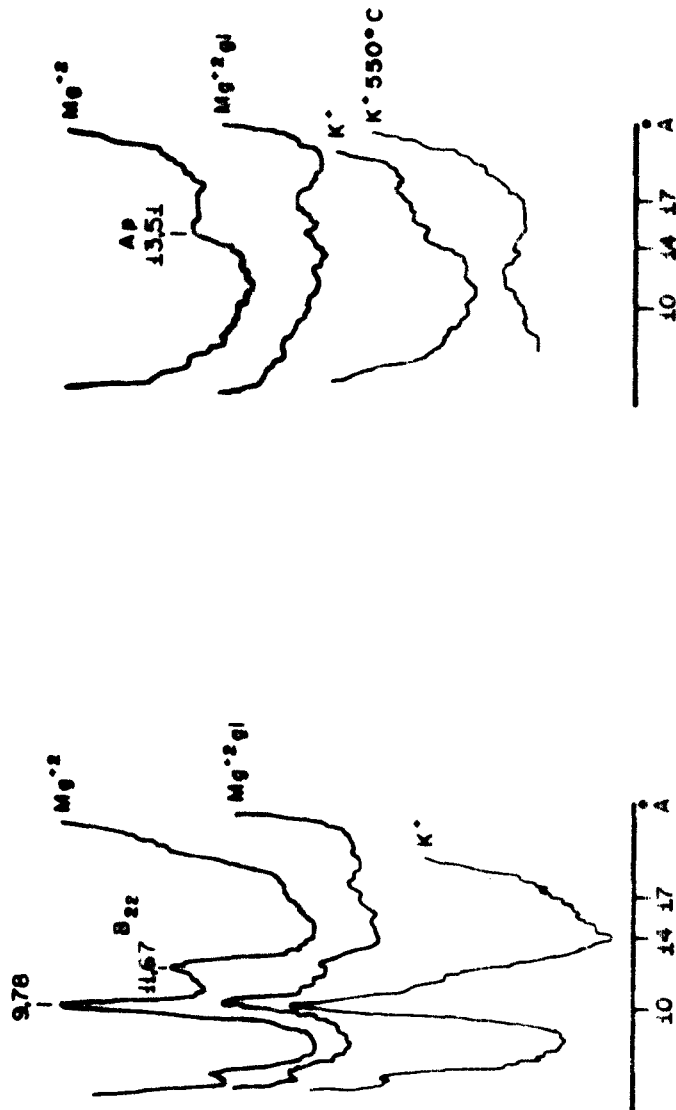


Figura 4. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA ARGILA DOS HORIZONTES AP E B<sub>22</sub>, SEM FERRO E TRATADAS COM CITRATO DE SÓDIO

Como o método utilizado na remoção dos hidróxidos não é efetivo para minerais em avançado estágio de cloritização (RICH e COOK, 1963), a vermiculita cloritizada do horizonte  $A_p$  foi pouco afetada pelo tratamento, confirmando assim as observações feitas anteriormente de que, o mineral da argila do horizonte superficial do solo estudado, está em maior grau de desenvolvimento.

A composição da lâmina de hidróxidos da vermiculita cloritizada deste solo (Tabela 2) é essencialmente alumino-sa com algum ferro ocluso nela, embora o solo estudado apresente grande teor de óxidos de ferro (Tabela 1), já que em meio oxidante, os óxidos de  $Fe^{+3}$  são mais estáveis que os hidróxidos interlaminares (RICH, 1968).

TABELA 2.  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$  e  $K^+$  removidos pelo citrato de sódio e, efeito da remoção na CTC.

Horizonte	mE/100 g				CTC (mE/100 g)		
	$Al^{+3}$	$Fe^{+3}$	$Mg^{+2}$	$K^+$	Inicial	Final	$\Delta$
$A_p$	78,86	1,36	0,41	0,58	12,90	16,82	3,92
$B_{22}$	65,68	1,18	0,71	3,79	12,28	14,89	2,61

Por outro lado, o maior teor de  $K^+$  e  $Mg^{+2}$  extraídos de argila do horizonte  $B_{22}$  do solo, onde a presença da mica é marcante (Figura 3) sugere que estes elementos foram retirados das entrecamadas da mica (FRINK, 1965) e não do mineral cloritizado.

A gibbsita que não havia sido evidenciada anteriormente neste solo (POMBO, 1978 e SOUZA, 1979) foi identificada pelas observações das intensidades relativas das reflexões de primeira ( $13,86\overset{\circ}{\text{Å}}$ ) e segunda ordem ( $4,80\overset{\circ}{\text{Å}}$ ) do mineral cloritizado (Figura 5), principalmente na fração  $<0,2\mu$ , e posteriormente sua presença confirmada na argila do horizonte superficial, por análise térmica diferencial.

### 3.2. Origem da vermiculita cloritizada

A vermiculita cloritizada pode se formar pela degradação da clorita ou agradação da vermiculita (RICH, 1968). Os dois processos genéticos se fazem sentir mais intensamente no horizonte superficial do solo, que é a região de máximo intemperismo. Logo, se ocorrer uma degradação, a vermiculita cloritizada da superfície do solo se apresentará menos desenvolvida do que a da sub-superfície, enquanto na agradação se observará o contrário.

Conforme foi mostrado em 3.1., no Latossolo Roxo estudado, a vermiculita cloritizada encontra-se mais bem desenvolvida na argila do horizonte superficial portanto, nele a vermiculita cloritizada se forma pela agradação da vermiculita, mineral não identificado na argila do solo. Mas, dificilmente se esperaria encontrar uma vermiculita num solo ácido e bem desenvolvido como o Latossolo; a vermiculita tem uma estreita faixa de estabilidade em meio ácido (KITTRICK, 1973). Entretanto, sua afinidade pelos pequenos polímeros



de hidróxidos de alumínio, que se formam neste ambiente (HSU e BATES, 1964) estabilizam-na como vermiculita cloritizada aluminosa, mineral bastante estável em meio ácido (CARSTEA, 1967).

Observando-se os difratogramas das seqüências granulométricas da argila dos dois horizontes do solo (Figuras 5 e 6), pode-se notar que de um modo geral, a redução da intensidade da reflexão da mica ( $9,78\text{\AA}$ ) é acompanhada pela intensificação da reflexão da vermiculita cloritizada ( $13,86\text{\AA}$  na argila do horizonte  $A_p$  e  $11,80\text{\AA}$  na do horizonte  $B_{22}$ ) portanto, a mica está originando a vermiculita cloritizada.

### 3.3. Degradação da vermiculita cloritizada

Os difratogramas da seqüência granulométrica da argila do horizonte superficial do solo (Figura 5) mostram que a reflexão do mineral cloritizado ( $13,86\text{\AA}$ ) quase desaparece na fração mais fina ( $<0,2\mu$ ), enquanto a reflexão da caulinita ( $7,09\text{\AA}$ ) é intensificada, sugerindo a degradação da vermiculita cloritizada em direção a caulinita. Por outro lado a reflexão de  $4,80\text{\AA}$  associada a gibbsita e aos minerais 2:1, na fração  $<0,2\mu$  não acompanha o decréscimo da reflexão de 1ª ordem dos minerais 2:1 ( $13,86\text{\AA}$ ), sugerindo uma pequena concentração de gibbsita nesta fração.

Pela proposição de JACKSON e SHERMAN (1953) a vermiculita cloritizada se degrada em caulinita e esta por sua vez, em gibbsita. Três processos podem explicar a

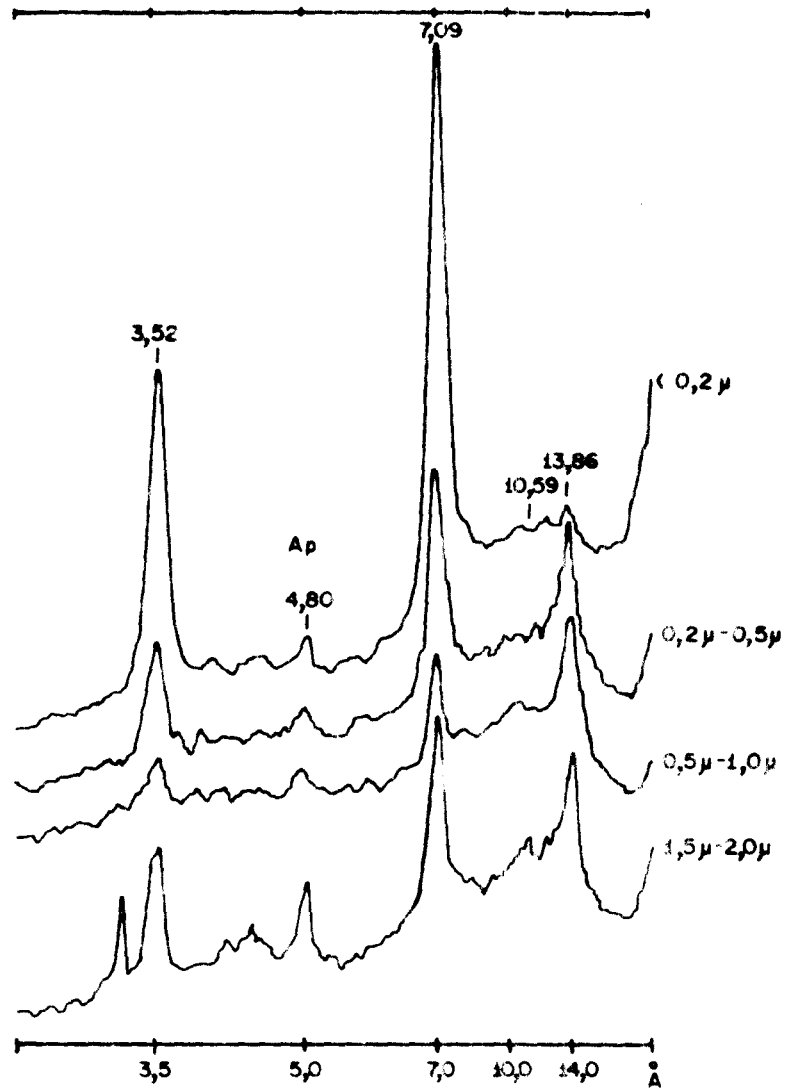


Figura 5. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS  
 FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS DA  
 ARGILA SEM FERRO, DO HORIZONTE Ap.

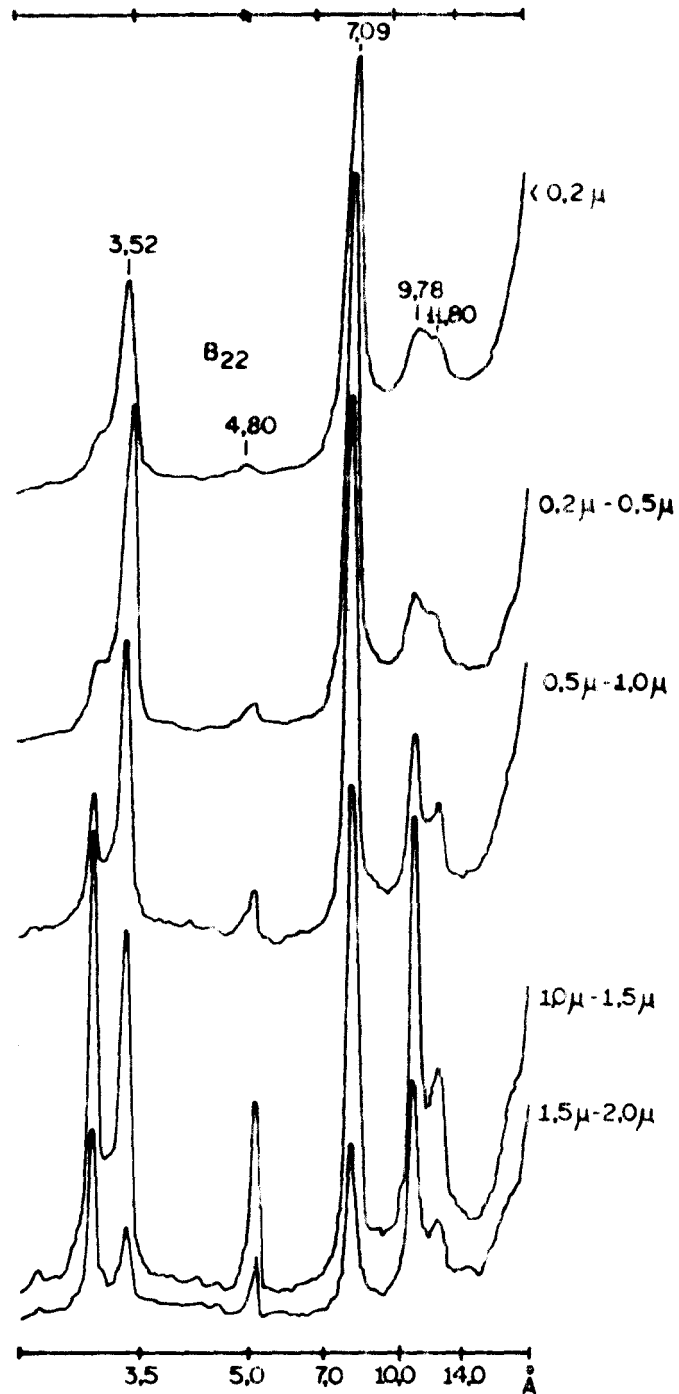


Figura 6. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS DA ARGILA SEM FERRO, DO HORIZONTE B<sub>22</sub>.

transformação da vermiculita cloritizada em caulinita. O primeiro de JACKSON e SHERMAN (1953) prevê a dessilicatação do mineral; o segundo citado por BRINDLEY (1972) preconiza o rearranjo da fase sólida; e, o último, conforme WOLLAST (1961), a vermiculita cloritizada pode originar a caulinita, indiretamente através da gibbsita. Segundo este autor, imediatamente após a dessilicatação pode se formar a gibbsita que, dependendo do teor de silício mantido na solução pode originar a caulinita, por ressilicificação da gibbsita.

#### 3.4. Intemperismo artificial

O intemperismo em água foi conduzido em pH próximo a 6 e o intemperismo em presença de resina trocadora (intemperismo ácido) entre 3 e 4. Embora para os dois casos, a troca da solução tinha sido semanal, considera-se que ocorreu maior remoção de ions da solução (lixiviação) no intemperismo ácido, pela retenção dos mesmos pela resina trocadora.

Conforme foi estabelecido anteriormente (3.2 e 3.3), no solo estudado ocorre uma seqüência de intemperismo do tipo mica-vermiculita - vermiculita cloritizada - caulinita e gibbsita.

Na primeira etapa da seqüência de intemperismo mica-vermiculita, as lâminas da mica se afastam quando seu  $K^+$  interlamilar é trocado por água. Depois o  $Fe^{+3}$  estrutural é oxidado, o  $Mg^{+2}$  das lâminas octaédricas é liberado para a

solução e algumas oxidrilas são neutralizadas (MILLOT, 1970 e KITTRICK, 1973).

O afastamento das lâminas da mica foi observado na comparação dos difratogramas da fração  $0,5\mu - 2,0\mu$  do horizonte  $B_{22}$  submetida aos diversos tratamentos, com a amostra não tratada (Figura 7). A reflexão da mica ( $9,88\text{\AA}$ ) intensa na testemunha, foi sensivelmente reduzida após os tratamentos, enquanto a reflexão de  $13,87\text{\AA}$  foi alargada.

Na Tabela 3, o decréscimo do teor de  $K^+$  e  $Mg^{+2}$  liberados pelo intemperismo em água, com a redução do teor de mica das frações, está associado a esta etapa. No intemperismo ácido, para o mesmo tempo de exposição, a liberação deveria ser maior e seguir a mesma tendência, o que não ocorreu, devido a intensificação da dessilicatação e consequentemente a maior formação de amorfos aluminosos, que impedem a difusão dos ions para a solução (WOLLAST, 1961).

Na segunda etapa da seqüência de intemperismo vermiculita-vermiculita cloritizada, a vermiculita recebe polímeros de hidróxidos nas suas posições de troca mais próximas de superfície do cristal. Esses polímeros, vão aos poucos se difundindo para o interior das lâminas, ocupando novas posições.

O efeito da cloritização deve ser mais rapidamente sentido na fração  $0,5\mu - 2,0\mu$  do horizonte  $B_{22}$  onde a vermiculita se formou.

Nos difratogramas da Figura 8, observa-se que a  $300^{\circ}\text{C}$ , as amostras que haviam sofrido intemperismo ácido

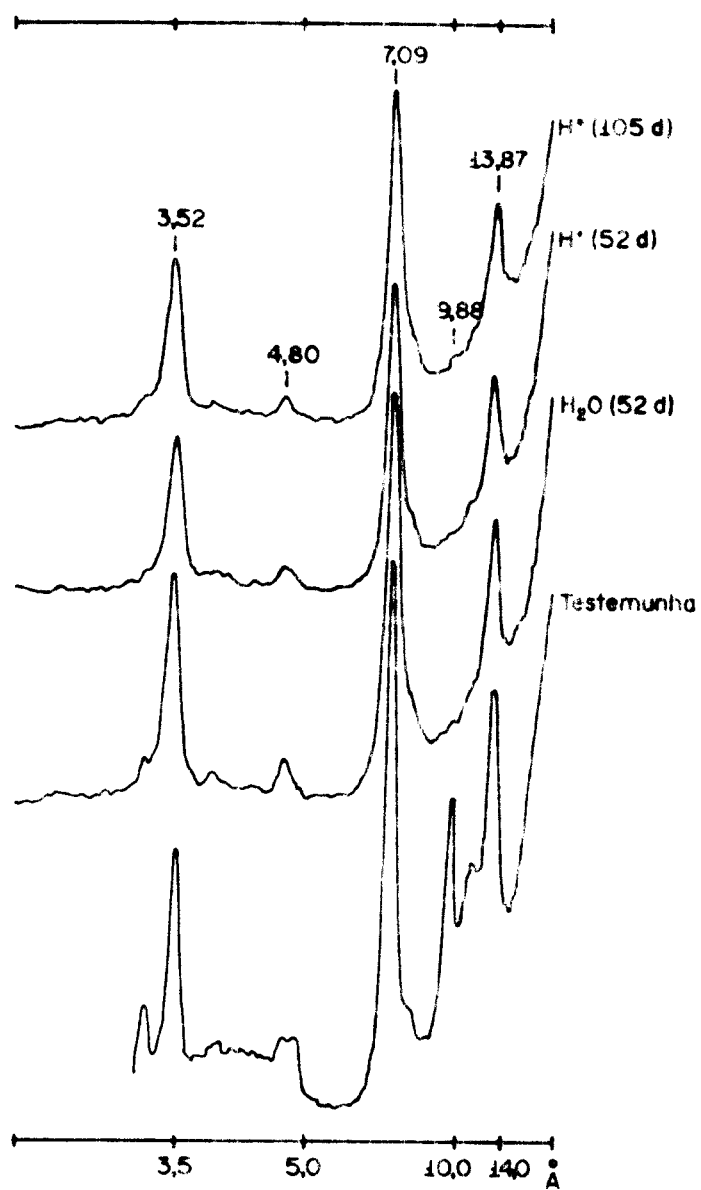


Figura 7. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA FRAÇÃO 0,5 $\mu$ -2,0 $\mu$  DO HORIZONTE B<sub>22</sub> SATURADA COM MAGNÉSIO; ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS.

TABELA 3.  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{K}^{+}$  liberados pelos minerais durante o intemperismo (ppm).

Tratamento	Fração < 0,2 $\mu$ - (horizonte Ap)											
	$\text{Si}^{+4}$			$\text{Al}^{+3}$			$\text{Mg}^{+2}$			$\text{K}^{+}$		
	sol.	am.	T.	sol.	am.	T.	sol.	am.	T.	sol.	am.	T.
$\text{H}_2\text{O}$ (52 d)	1490	602	2092	20	2407	2427	10	44	54	50	58	108
$\text{H}^{+}$ (52 d)	2110	527	2637	167	405	572	tr	8	8	41	261	228
$\text{H}^{+}$ (105 d)	2940	591	3531	405	362	767	tr	0	tr	41	53	94
-----												
	Fração 0,2 $\mu$ - 2,0 $\mu$ - (horizonte Ap)											
$\text{H}_2\text{O}$ (52 d)	1650	100	1750	20	1209	1229	145	96	241	57	66	123
$\text{H}^{+}$ (52 d)	1870	165	2035	148	1891	2039	15	28	43	49	105	154
$\text{H}^{+}$ (105 d)	2570	631	3201	264	310	574	15	14	29	49	39	88
-----												
	Fração 0,5 $\mu$ - 2,0 $\mu$ - (horizonte B <sub>22</sub> )											
$\text{H}_2\text{O}$ (52 d)	1780	437	2217	45	646	691	107	66	173	104	61	165
$\text{H}^{+}$ (52 d)	2440	373	2813	25	1872	1897	tr	29	29	42	78	120
$\text{H}^{+}$ (105 d)	3340	280	3620	117	112	229	tr	tr	tr	42	52	94

Legenda: sol. - solubilizado; am. - amorfo; T - total.



Figura 8. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA FRAÇÃO 0,5 $\mu$ -2,0 $\mu$  DO HORIZONTE B<sub>22</sub> SATURADA COM POTÁSSIO, AQUECIDA A 300°C; ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS.



apresentaram além da reflexão inicial da vermiculita cloritizada, deslocada pelo aquecimento ( $12,08\text{\AA}$ ), uma outra pequena a  $9,69\text{\AA}$ , indicando mineral com lâmina de hidróxido mais incompleta (DIXON e JACKSON, 1962). A reflexão de  $9,69\text{\AA}$  na amostra tratada com água e pouco visível, já que os polímeros preferidos pela vermiculita se formam em meio ácido (HSU e BATES, 1964).

Os dados químicos do intemperismo dessa fração (Tabela 3) são pouco conclusivos a esse respeito. O decréscimo do teor de alumínio amorfo com o tempo, no intemperismo ácido não foi identificado pela difração de raios-X, pois a reflexão de  $9,69\text{\AA}$  (Figura 8) não sofreu deslocamento nos difratogramas de 52 a 105 dias. Isto provavelmente se deve à formação de caulinita ou gibbsita no drástico tratamento ácido.

Na terceira etapa da seqüência de intemperismo, a vermiculita se degrada para dar origem a caulinita direta ou indiretamente através da gibbsita, que nesse caso é um mineral pouco estável no solo como mostrou KITTRICK (1969).

Nos difratogramas da fração  $0,2\mu - 2,0\mu$  (Figura 9) pode-se observar a degradação da vermiculita cloritizada através dos efeitos dos tratamentos na colaptação do mineral saturado com  $K^+$ . Neles as amostras tratadas por 52 dias apresentaram uma série de picos difusos entre  $9,34\text{\AA}$  e  $10,81\text{\AA}$ , enquanto na amostra tratada por 105 dias e na testemunha, só aparece uma reflexão a  $13,69\text{\AA}$ . Como o teor de mica da testemunha não justifica uma cloritização como se observou

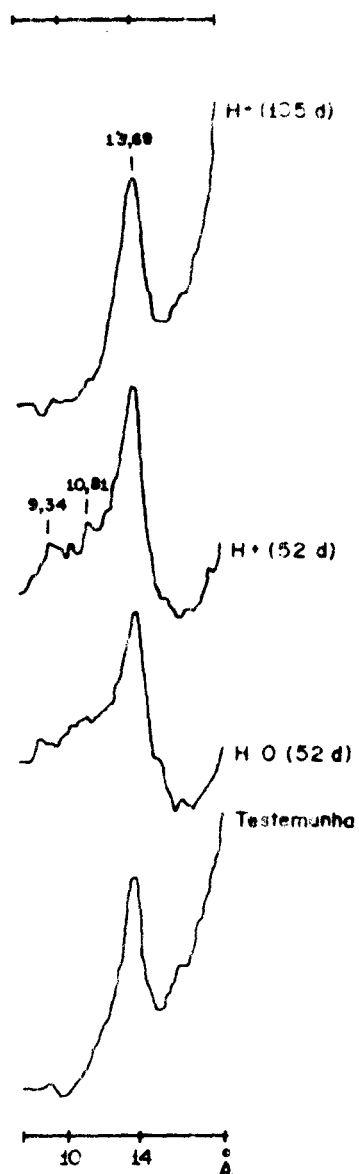


Figura 9. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA FRAÇÃO 0,2 $\mu$ -2,0 $\mu$  DO HORIZONTE Ap SATURADA COM POTÁSSIO; ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS.

na Figura 8, estes picos estão associados a degradação da vermiculita cloritizada. Aquela menos desenvolvida, presente na testemunha, aos 52 dias está parcialmente degradada e aos 105 dias, completamente degradada. Estes dados foram posteriormente confirmados pelos difratogramas das amostras aquecidos a 200°C (Figura 10).

Como nessa fração a vermiculita cloritizada está se degradando e o decréscimo do alumínio amorfo com o tempo no intemperismo ácido (Tabela 3) indica que houve condições de cristalização, a caulinita e/ou a gibbsita devem estar se cristalizando.

Comparando-se os difratogramas das amostra tratadas no intemperismo ácido com a testemunha (Figura 11) observa-se que apesar da intensificação de todas as reflexões devido as condições analíticas, a reflexão de 4,80<sup>o</sup>Å foi a que mais intensificou, indicando a cristalização da gibbsita. O aumento do teor de gibbsita confirmado nas análises quantitativas deste mineral (Figuras 12 e 13) corresponde ao decréscimo do teor de alumínio amorfo (acrécimo de 0,5% de gibbsita representa um teor de 1730 ppm de Al<sup>+3</sup>). Portanto em condições drásticas de lixiviação e acidez, a vermiculita cloritizada parece se degradar em gibbsita, e como o teor de silício da solução é mantido baixo, pela resina, não há cristalização significativa da caulinita (WOLLAST, 1961).

Comparando-se os difratogramas da amostra tratada em água com a testemunha (Figura 14) observa-se a intensificação da reflexão da caulinita (7,0<sup>o</sup>Å) e a redução da reflexão

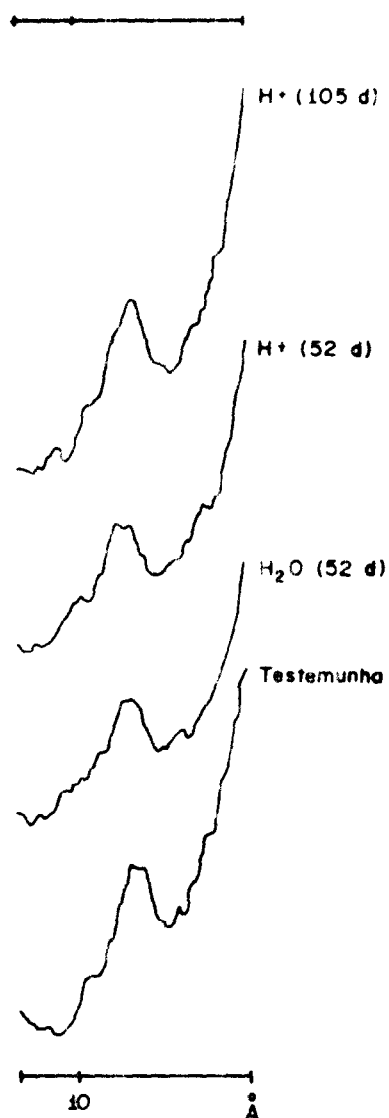


Figura 10. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA FRAÇÃO 0,2 $\mu$ -2,0 $\mu$  DO HORIZONTE A<sub>p</sub> SATURADA COM POTÁSSIO, AQUECIDA A 200°C, ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS.

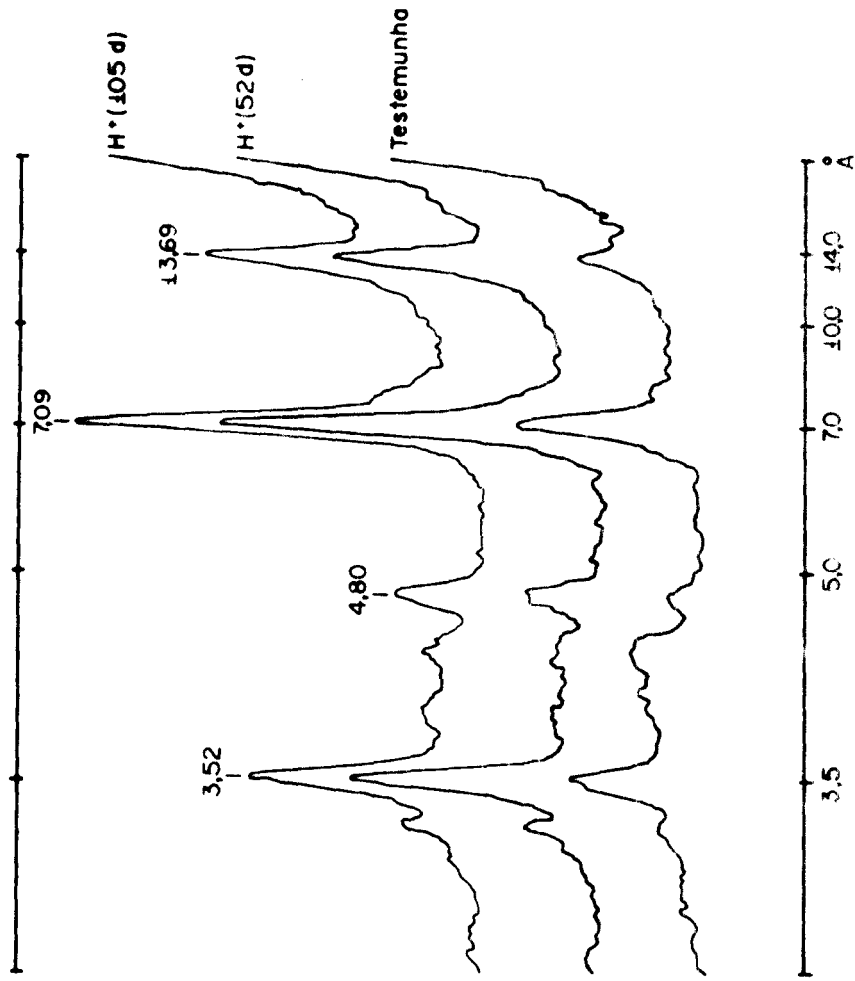


FIGURA 11. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA FRAÇÃO  $0,2\mu-2,0\mu$  DO HORIZONTE Ap SATURADA COM MAGNÉSIO; ANTES E APÓS OS TRAMENTOS ÁCIDOS.

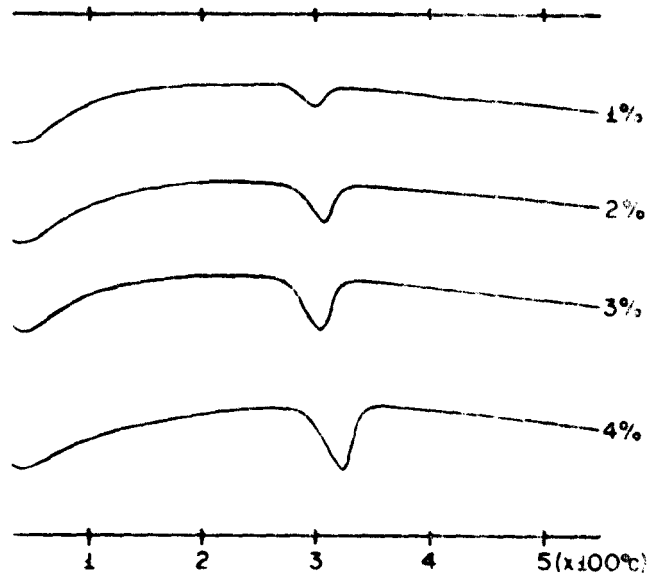
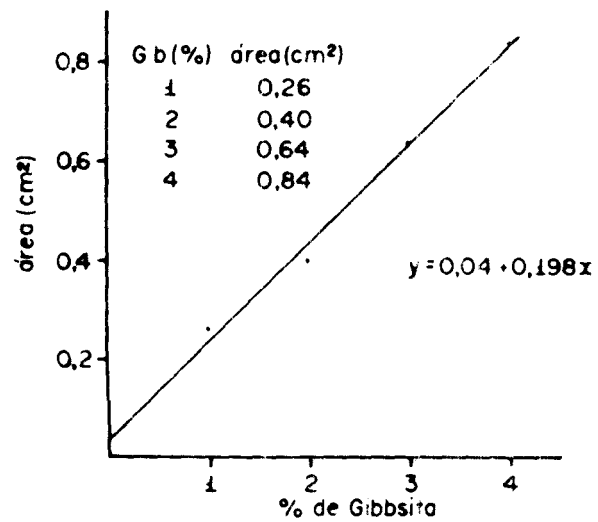


Figura 12. DERIVATOGRAMAS E CURVA DA GIBBSITA PADRÃO



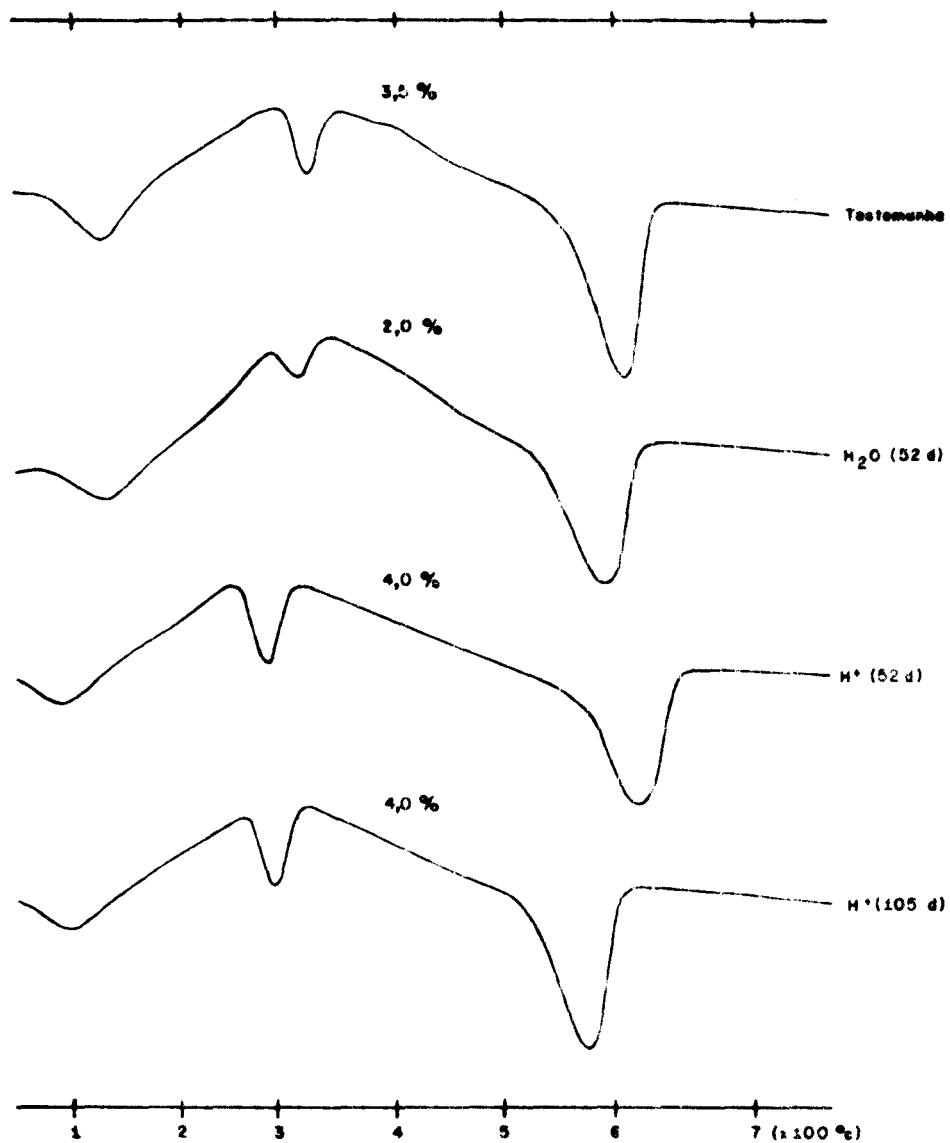


Figura 13. DERIVATOGRAMAS DA FRAÇÃO  $0,2\mu-2,0\mu$  DO HORIZONTE  $A_p$ ; ANTES E APOÓS OS TRATAMENTOS.

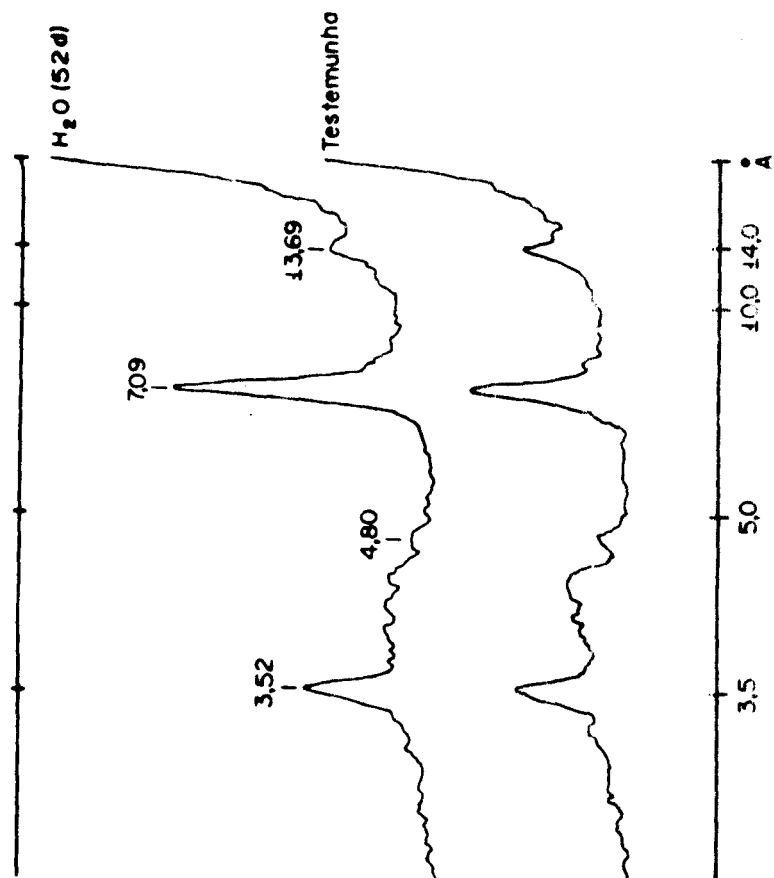


Figura 14. DIFRATOGRAMAS DE RAIOX DA FRAÇÃO 0,2 $\mu$ -2,0 $\mu$  DO HORIZONTE AP SATURADA COM MAGNÉSIO; ANTES E APOS O TRATAMENTO.



de  $4,80\text{\AA}$ , que não é acompanhada pela reflexão de 1ª ordem da vermiculita cloritizada ( $13,69\text{\AA}$ ), o que indica ser a gibbsita a responsável por esta modificação. O decréscimo do teor de gibbsita foi confirmado nas análises quantitativas (Figuras 12 e 13). Portanto em condições menos drásticas de lixiviação a vermiculita cloritizada pode se degradar em gibbsita mas como o teor de silício da solução é mantido alto, ela se ressilicificada originando a caulinita (WOLLAST, 1961). Pelo que foi visto até aqui, a gibbsita se forma pela cristalização do alumínio amorfo. Mas, a vermiculita cloritizada só poderá ser considerada como o material de origem da gibbsita se, a caulinita presente em todas as frações da argila não estiver se decompondo em gibbsita. Os difratogramas da fração  $< 0,2\mu$  do horizonte superficial submetidas aos tratamentos de intemperismo, quando comparados com a testemunha (Figura 15) mostram que houve uma grande intensificação da reflexão de caulinita ( $7,09\text{\AA}$ ) em proporção às reflexões dos minerais 2:1 ( $13,69\text{\AA}$ ) e da gibbsita. Portanto nesta fração a caulinita não se degradou significativamente, mostrando ser o mineral mais estável do sistema, confirmando a degradação da vermiculita cloritizada em gibbsita.

Conforme mostram os resultados do intemperismo artificial no solo estudado, a mica se degrada perdendo o  $K^+$  e o  $Mg^{+2}$  (MILLOT, 1970). Paralelamente parte da mica se decompõe, mas como a taxa de dissolução deste mineral é menor que a taxa de liberação de  $K^+$  e  $Mg^{+2}$  se forma a vermiculita,

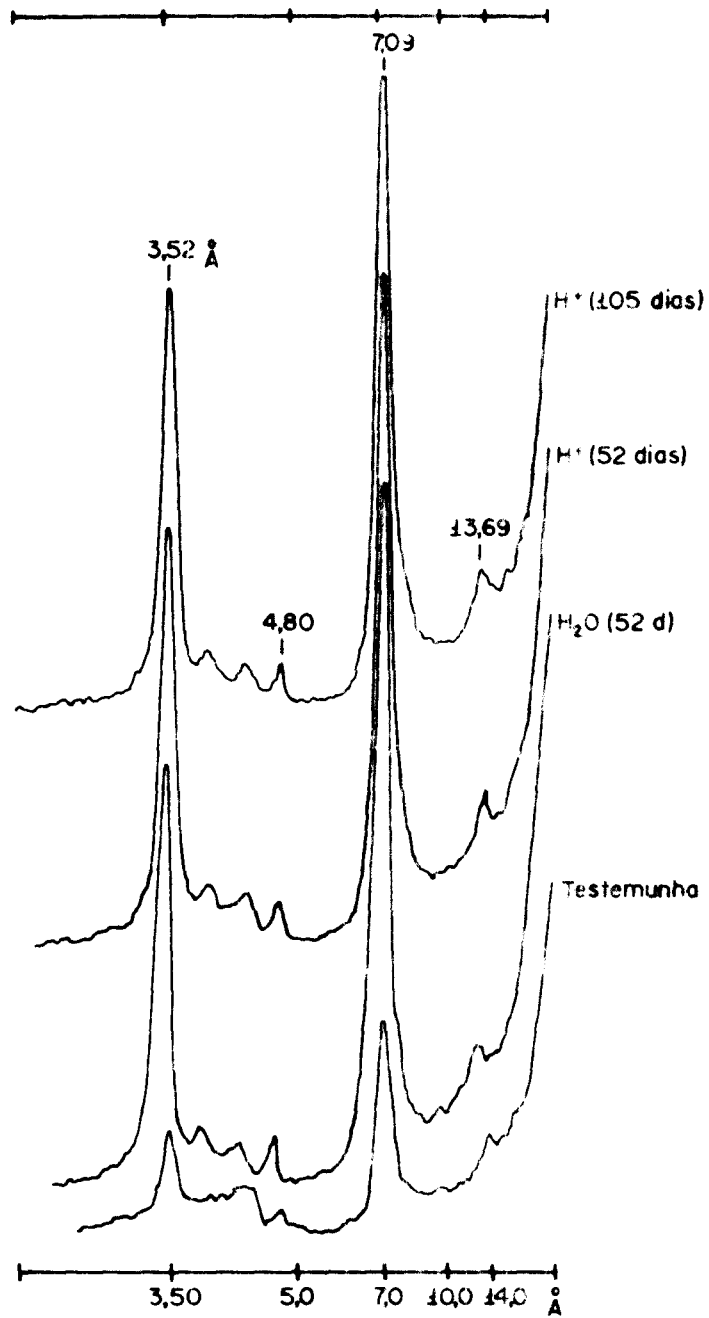


Figura 15. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA FRAÇÃO (0,2  $\mu$ ) DO HORIZONTE Ap SATURADA COM MAGNÉSIO; ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS.

mineral pouco estável no solo (KITTRICK, 1973).

Os pequenos polímeros de alumínio que se formam em meio ácido (HSU e BATES, 1964) se depositam nas entrecamadas da vermiculita estabilizando-a. A vermiculita cloritizada formada é mais instável que a caulinita e, se dessilicada quando então se forma uma camada aluminosa amorfa ao redor das partículas que aos poucos se cristaliza na forma de gibbsita (WOLLAST, 1961). Como o teor de silício da solução deste solo é alto segundo GOEDERT et alii (1975) a gibbsita se resilicada formando a caulinita que é o mineral mais estável nas condições de solo. Portanto, no solo ocorre uma seqüência de intemperismo do tipo mica + vermiculita + vermiculita cloritizada + gibbsita + caulinita.

#### 4. CONCLUSÕES

- a) O Latossolo Roxo estudado, além da caulinita, hematita, magnetita e traços de goethita, tem na fração coloidal mica, vermiculita cloritizada e gibbsita.
- b) As lâminas entre as camadas da vermiculita cloritizada são predominantemente aluminosas, embora o solo seja rico em óxidos de ferro.
- c) A seqüência de intemperismo dos minerais do solo: mica → vermiculita → vermiculita cloritizada → gibbsita → caulinita, indica que a vermiculita cloritizada é mais instável que a caulinita.
- d) Quantificações mais precisas dos argilo-minerais 2 : 1 (mica e vermiculita cloritizada) serão necessárias para a classificação destes solos na ordem de Oxisol ou Latossolo, respectivamente do "Soil Taxonomy" e Sistema Brasileiro de Classificação.

## 5. BIBLIOGRAFIA CITADA

- BRASIL. Dep. Nac. de Pesq. Agronômicas. Divisão de Pesquisa Pedológica. 1973. *Levantamento e reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul*. Recife, Ministério da Agricultura. 43lp. (Boletim Técnico, 30).
- BRINDLEY, G.W. 1972. Chlorite minerals. In: BROWN, G. *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. 2 ed. London, Mineralogical Society. p.242-96.
- BRYDON, J.E.; CLARK, J.S.; OSBORNE, V. 1961. Dioctahedral chlorite. *Can. Min.*, 6:595-609.
- CARSTEA, D.D. 1967. *Formation and stability of Al, Fe and Mg interlayers in montmorillonite and vermiculite*. 117f. Tese (Ph.D. Soils) Origen State University, 1978.
- De KNIPE, C.R. & LAVERDIERE, M.R. 1980. Amorphous material and aluminum interlayers in Quebec Spodosols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:639-42.
- DIXON, J.B. & JACKSON, M.L. 1962. Properties of intergradient chlorite-expansibile layer silicates of soils. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 26:358-62.
- FRINK, C.R. 1965. Characterization of aluminum interlayers in soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29:379-82.
- GOEDERT, W.J.; SYERS, J.K.; COREY, R.B. 1976. Relações caulinita-quartzo-gibbsita em solos desenvolvidos de basalto no Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 15º, Campinas, 1975. *Anais...* Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p.495-8.
- HARWARD, M.E.; CARSTEA, D.D.; SAYEGH, A.H. 1969. Properties of vermiculites and smectites: expansion and collapse. *Clays and Clay Min.*, 17:437-47.

- HSU, Pa Ho & BATES, T.F. 1964. Fixation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculites. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28:763-9.
- JACKSON, M.L. 1956. Soil chemical analysis; advanced course. Department of Soils, University of Wisconsin, Madison, 991p.
- JACKSON, M.L. & SHERMAN, G.D. 1953. Chemical weathering of minerals in soils. *Adv. Agron.*, 5:219-318.
- KITTRICK, J.A. 1969. Soil minerals in the  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  system and theory of their formation. *Clays and Clay Min.*, 17:157-67.
- \_\_\_\_\_. 1973. Mica-derived vermiculites as unstable intermediates. *Clays and Clay Min.*, 21:479-88.
- Le ROUX, J. 1973. Quantitative clay mineralogical analysis of Natal Oxisols. *Soil Sci.*, 115:137-44.
- Mc KEAGUE, J.A. & DAY, J.H. 1966. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46:13-22.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. 1959. Iron oxide removal from soil and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Min.*, 7:317-27.
- MILLOT, G. 1970. *Geology of Clays*. Paris, Masson. 425p.
- POMBO, L.C.A. 1978. *Testes e calibração de métodos para análise mineralógica por difratometria de raios-X*. 74f. Tese (Mestr. Agron. - Solos). Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, 1978. [Não publicada].
- RICH, C.I. 1968. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays and Clay Min.*, 16:15-30.
- RICH, C.I. & COOK, M.G. 1963. Formation of dioctahedral vermiculites in Virginia soils. *Clays and Clay Min.*, 10:96-106.
- RICH, C.I. & OBENSHAIN, S.S. 1955. Chemical and clay mineral properties of a Red-Yellow Podzolic soil derived from muscovite schist. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 19:334-9.
- SAWHNEY, B.L. 1960. Weathering and aluminum interlayers in a soil catena: Hollis - Charlton - Sutton - Leicester. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 24:221-6.

- SHEN, Mu Ju & RICH, C.I. 1962. Aluminum fixation in montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26:33-6.
- SOUZA, G.A. 1979. *Estudo comparativo de Latossolos do Brasil*. 104f. Tese (Mestr. Agron. - Solos). Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, 1979. [Não publicada].
- TANNER, G.B. & JACKSON, M.L. 1947. Normographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12:60-5.
- WATANABE, Y. & SUGO, S. 1975. *An application of simultaneous differential thermal analysis and thermogravimetry to quantitative estimation of kaolin mineral and gibbsite in soils: 1*. Tokio, National Institute of Agricultural Sciences. 5p.
- WOLLAST, R. 1961. Aspect chimique du mode de formation des bauxites dans le Bas-Congo. I e II. *Bull. Acad. roy. Sc. Outre-Mer*. 392-468.

QUANTIFICAÇÃO DE CAULINITA EM LATOSSOLO POR DIFRAÇÃO  
DE RAIOS-X

Autor: Maria Regina Freire Möller  
Orientador: Prof. Egon Klamt

RESUMO

O método da soma de áreas de picos de difração e o da curva de calibração com padrão interno foram testados para a quantificação de caulinita por difratometria de raios-X, nos horizontes A<sub>1</sub> e B<sub>22</sub> de um Latossolo Amarelo (TYPIC HAPLORTHOX). A curva de calibração foi obtida utilizando o NaF como padrão interno, a fração granulométrica < 0,2 $\mu$  calcinada como material amorfo e a caulinita padrão, separada do próprio solo.

Os valores encontrados foram semelhantes para os dois métodos testados, mas a quantificação com a curva de calibração refletiu melhor a composição mineralógica, da fração argila analisada.

1/ Dissertação de Mestrado em Agronomia (Setor Solos)  
Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (77 p.) - junho, 1981.



QUANTIFICATION OF KAOLINITE IN OXISOL BY X-RAY  
DIFFRACTION ANALYSIS

Author: Maria Regina Freire Möller  
Adviser: Prof. Egon Klamt

SUMMARY

Quantification of kaolinite by the methods of sum of X-ray diffraction areas and calibration curves with internal standard were performed on A<sub>1</sub> and B<sub>22</sub> horizons of a TYPIC HAPLORTHOX.

The calibration curves were obtained with NaF as internal standard, the calcinated clay fraction (< 2,0 $\mu$ ) as amorphous material and standard kaolinite separated from the soil.

The results obtained were similar for both methods tested, but the quantification with calibration curves reflected more exactly the clay mineralogical composition of the soil.

1/M.Sc. Dissertation in Agriculture (Soils) - Agricultural School - Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre (77 p.) - June, 1981.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O avanço da ciência do solo tem exigido o aprimoramento das técnicas de quantificação dos minerais da fração coloidal dos solos, para melhor entendimento de processos genéticos, sobretudo aqueles onde estão envolvidas transformações mineralógicas; por estar sendo usado como parâmetro na classificação; e, na interpretação das propriedades físicas e químicas dos solos.

Na quantificação dos minerais coloidais do solo é comum o uso de três técnicas: a) os métodos químicos e físicos propostos por ALEXIADES e JACKSON (1966); b) as análises termogravimétricas e termodiferenciais (JACKSON, 1956 e WATANABE e SUGÔ, 1975); e c) a difração de raios-X (JACKSON, 1956 e BRINDLEY, 1972).

Os métodos de ALEXIADES e JACKSON (1966) foram ajustados para minerais ideais. Quando aplicados aos minerais do solo, com diferentes reatividades e composições químicas, nem sempre se mostram adequados (LINDGREEN, 1976 e Le ROUX, 1973).

As análises termogravimétricas e termodiferenciais, devido a sobreposição dos efeitos térmicos e gravimétricos dos filossilicatos, a menos que um só mineral desta espécie

esteja presente na amostra, são adequados apenas para a quantificação da gibbsita.

Na quantificação dos argilo-minerais por difratometria de raios-X, a área da difração máxima de um mineral cristalino, é proporcional ao número de seus planos cristalográficos na amostra. Como esta área, depende também: a) da perfeição do cristal; b) do tamanho, modo de empilhamento, composição química e orientação do mineral; c) da presença de amorfos; d) das técnicas usadas para o preparo das lâminas; e e) dos pré-tratamentos a que são submetidas as amostras (WITTING, 1965; CODY e THOMPSON, 1976 e ROBERT e TESSIER, 1974); novas técnicas tem sido introduzidas para controlar estas interferências.

A substituição das lâminas orientadas por lâminas em pó (CODY e THOMPSON, 1976) e o uso do padrão interno (PHILLIPE e WHITE, 1950), visam evitar respectivamente as preferências de orientação dos cristais, e as interferências dos diferentes coeficientes de absorção de massa dos minerais.

Entretanto, todas as variações devidas ao mineral do solo e aos pré-tratamentos, só são possíveis de eliminar, se for feita uma curva de calibração, com o mineral extraído do próprio solo que vai ser analisado (BRINDLEY, 1972).

A separação de misturas de minerais padrões, foi testada por RODDA (1952), LOUGHNAN (1957) e KITTRICK (1961) usando líquidos pesados. Minerais expansivos que mudam sua densidade no líquido e, espécies com grande diferença de peso específico, foram separados das misturas por esta

técnica.

GIBBS (1967) desenvolveu um método para separar os minerais da fração argila de solos pouco desenvolvidos, partindo de uma pré-concentração mineralógica por fracionamento. Aparentemente a técnica de GIBBS não é válida para todos os solos pouco desenvolvidos porque LINDGREEN (1976), usando esta técnica não obteve bons resultados.

O exaustivo trabalho para o uso restrito a que se destinam curvas deste tipo, tem desencorajado outros testes.

De um modo geral, todos estas metodologias de quantificação dos argilo minerais foram desenvolvidas para solos pouco intemperizados, com composição mineralógica diversa dos solos bem intemperizados das regiões tropicais.

Como as espécies mineralógicas se concentram em determinados tamanhos de frações em função da resistência dos minerais ao intemperismo atuante (JACKSON, 1956), testou-se neste trabalho a determinação da caulinita em um Latossolo Amarelo (TYPIC HAPLORTHOX), com a elaboração de curvas de calibração deste mineral extraído do próprio solo.

Esta determinação foi também comparada com a quantificação desse mineral por difração de raios-X, pelo método da soma de áreas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

As análises quantitativas foram feitas na argila dos horizontes A<sub>1</sub> e B<sub>22</sub> de um Latossolo Amarelo (TYPIC HAPLORTHOX), coletado no Estado do Acre, cujas características físicas, químicas e mineralógicas são apresentadas na Tabela 1.

### 2.1. Separação das frações e escolha dos padrões e diluente

A fração argila foi separada por sedimentação natural em água de sucessivas ressuspensões, após a remoção da matéria orgânica com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% (JACKSON, 1956) e do material amorfo com oxalato de amônio pH 3,0 (Mc KEAGUE e DAY, 1966). A seguir foi removido da mesma, o ferro pelo citrato-ditionito-bicarbonato (MEHRA e JACKSON, 1959), e efetuado o fracionamento em centrífuga Internacional nº 2, para separar as frações de 2,0μ - 1,5μ; 1,5μ - 1,0μ; 1,0μ - 0,5μ; 0,5μ - 0,2μ < 0,2μ (TANNER e JACKSON, 1947).

Estas frações foram saturadas com Mg<sup>+2</sup> e submetidas à difração de raios-X em lâminas orientadas, para a escolha dos padrões (frações com maior concentração de caulinita e

TABELA 1. Propriedades físicas, químicas e mineralógicas do Latossolo Amarelo (TYPIC HAPLORTHOX).

Horz.	Prof. (cm)	Distribuição de Partículas (%)				C.Org. %	pH (1:1)	
		Areia	Silte	Argila	Argila N.		H <sub>2</sub> O	KCl
A <sub>1</sub>	0-17	44	20	36	12	1,37	3,6	3,3
B <sub>22</sub>	71-107	35	17	48	19	0,49	4,9	4,0
-----								
mE/100g		mE/100g		v	Ataque sulfúrico - 1,47 (%)			
Al <sup>+3</sup> troc.		S	T		%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3,20		0,30	8,60	3	12,25	1,73	7,55	
2,00		0,10	5,08	2	13,94	14,53	7,55	
-----								
Composição mineralógica da argila								
Cau.	2 : 1	Gbb.	Ht.	Goe.	Qz.			
++	+	+	+	+	+			
++	+	+	+	+	+			

Legenda: Cau - caulinita; 2:1 - filossilicatos 2:1 c/ou 2:2; Gbb - gibbsita; Ht - hematita; Goe - goethita; Qz - quartzo.  
 ++ - dominante  
 + - presente

menor de argilas 2 : 1) e do diluente (fração com menor teor de mineral 2 : 1).

A gibbsita foi determinada quantitativamente por análise térmica diferencial (WATANABE e SUGÔ, 1975), nas frações consideradas padrões e na argila do solo.

Nestas determinações, foi utilizado o Derivatógrafo F. Paulik, J. Paulik e I. Erdey, com 1.000 mg de amostra e padrão, sensibilidade de 1/5 TA, velocidade de aquecimento de 5,1°C/min., em atmosfera normal.

## 2.2. Preparação das curvas de calibração

Para os pontos das curvas de calibração da caulinita por difração de raios-X, foram misturados o padrão interno (NaF) a caulinita padrão separada do solo e o diluente amorfo (fração  $< 0,2\mu$  do horizonte  $A_1$  calcinada por duas horas a 575°C) nas seguintes proporções: 20% de NaF; 10%, 20%, 40%, 60% e 80% de caulinita padrão e, o restante de diluente.

As misturas de cada ponto da curva foram passadas 3 vezes em peneira com malha de 270 mesh, para homogeneizar o material e após montadas em lâminas de pó. Estas sofreram difrações em aparelho Phillips Narelco, com radiações Co-K $\alpha$ , filtro de ferro; variação do ângulo  $2\theta$  de 1/2 °/min., sistema de fendas do goniômetro: DS 1°; RS 0,2°; SS 1°; 400 cps; velocidade do papel de 20 mm/min.; corrente do tubo de cobalto de 40 KV de 30 mA.

As relações entre as áreas da difração máxima da caulinita e do padrão interno ( $7,09\text{\AA}/2,30\text{\AA}$ ), representam a média das difrações de três lâminas que foram planimetradas em 5 repetições.

### 2.3. Quantificação mineralógica

Amostra de argila, após a remoção de amorfos pelo oxalato de amônio (Mc KEAGUE e DAY, 1966) e óxidos de ferro pelo citrato-ditionito-bicarbonato (MEHRA e JACKSON, 1959) foram usadas para a quantificação de gibbsita por análise térmica diferencial (WATANABE e SUGÔ, 1975) e a caulinita por difração de raios-X.

Nos extratos oxalato, foram determinados o  $\text{Fe}^{+3}$  e o  $\text{Al}^{+3}$  respectivamente pela ortofenantrolina e aluminon e, nos extratos citrato-ditionito-bicarbonato, o  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  por espectrofotometria de absorção atômica.

A quantificação da caulinita foi feita pelos métodos da curva de calibração com padrão interno e, soma de áreas. No primeiro método, comparou-se a relação da área média do pico de difração da caulinita e do padrão interno (adicionado em igual proporção que na curva de calibração), com a mesma relação da curva de calibração obtida anteriormente. No outro método, somou-se as áreas dos picos de difração da caulinita ( $7,09\text{\AA}$ ) e dos minerais 2:1 ( $\approx 14\text{\AA}$ ), considerando-se o somatório igual a 100 e, calculou-se a contribuição percentual de cada mineral.



Foram descontados nos dois métodos os teores de gibbsita, óxidos extraídos pelo citrato-ditionito-bicarbonato e oxalato, quantificados anteriormente.

As condições de obtenção dos difratogramas, foram semelhantes às utilizadas na elaboração das curvas, variando-se a velocidade do ângulo  $2\theta$  para  $2^\circ/\text{min.}$  e a do papel para  $10 \text{ mm/min.}$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Relação granulométrica e composição mineralógica

O mineral predominante nas frações  $2,0\mu - 1,5\mu$ ;  $1,5\mu - 1,0\mu$ ;  $1,0\mu - 0,5\mu$ ;  $0,5\mu - 0,2\mu$  e  $< 0,2\mu$  dos horizontes  $A_1$  e  $B_{22}$  do Latossolo estudado conforme mostra a Figura 1, é a caulinita ( $7,09\text{Å}$  e  $3,57\text{Å}$ ). Além da caulinita, ocorrem argilominerais 2:1 ( $9,88\text{Å}$  e  $4,78\text{Å}$ ) e quartzo ( $4,21\text{Å}$  e  $3,29\text{Å}$ ), principalmente nas frações mais grosseiras de argila ( $>1,0\mu$ ).

A reflexão da gibbsita ( $4,78\text{Å}$ ), apesar de parcialmente mascarada pela sobreposição das reflexões secundárias dos minerais 2:1, apresenta maior intensidade nas frações de menor diâmetro, ao contrário da reflexão  $9,88\text{Å}$ , indicando que a gibbsita está concentrada nas frações de menor diâmetro da argila.

Os minerais menos resistentes ao intemperismo, degradam-se mais rapidamente quando é reduzido o diâmetro das partículas (JACKSON et alii, 1948), o que explica a presença de minerais de argila 2:1 nas frações mais grosseiras. Já a caulinita e a gibbsita são minerais em equilíbrio no processo de latolização, e por conseguinte são mais estáveis

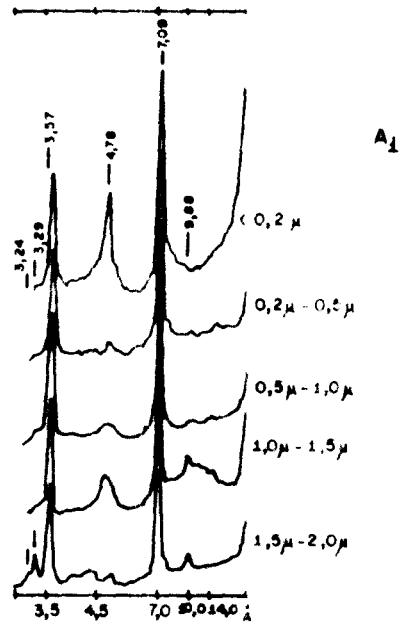
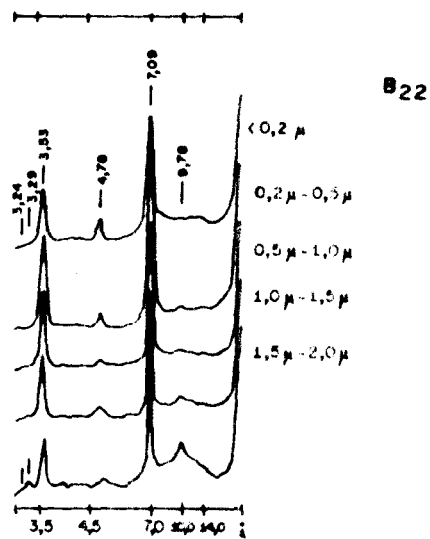


Figura 1. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X, EM LÂMINAS ORIENTADAS, DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS DA ARGILA DOS HORIZONTES  $A_1$  E  $B_{22}$  DO LATOSSOLO AMARELO



na fração fina.

É possível que esta relação composição mineralógica x tamanho de partículas observada neste solo, seja comum aos latossolos. Em solos menos intemperizados, o comportamento é diferente, pois nas frações mais finas destes ocorre principalmente a montmorilonita (GIBBS, 1967 e LINDGREEN, 1976).

### 3.2. Escolha das frações padrões e do diluente para as curvas

As frações dos intervalos granulométricos de  $1,0\mu$  -  $2,0\mu$  e  $<0,2\mu$  respectivamente dos horizontes  $A_1$  e  $B_{22}$  (Figura 1), foram selecionadas como padrão de caulinita do solo, por apresentarem o menor teor de gibbsita, entre aquelas frações com menores teores de minerais 2 : 1.

Teve-se a preocupação nessa escolha em manter um baixo nível de mineral 2 : 1 nos padrões, dada a dificuldade de quantificá-los, sobretudo quando se trata de misturas de minerais (JACKSON, 1956; BRINDLEY, 1972 e LINGREEN, 1972). A gibbsita, embora também seja um contaminante nos padrões de caulinita, por ser facilmente quantificável por análise térmica diferencial (JACKSON, 1956 e WATANABE e SUGÔ, 1975) pode ter seu valor descontado do padrão, no cálculo das curvas de calibração.

O padrão de caulinita separado de ambos os horizontes desse solo, tem cerca de 2% de gibbsita (quantificação

feita por análise térmica diferencial - Figura 3) e traços de argilo minerais 2 : 1 ( $\approx 13,69\text{\AA}$ ). Apesar de serem necessárias análises mais minuciosas, para caracterizar melhor a concentração mineralógica obtida, aparentemente a caulinita separada do solo, tem pureza satisfatória se considerarmos que a caulinita de Cornwall, Inglaterra vendida como padrão pela Ward's Natural Science Establishment, USA, tem 18% de impurezas (POMBO, 1978) e a caulinita padrão separada do solo por GIBBS tem 10% (GIBBS, 1967).

Além disso, esta caulinita padrão separada do solo, sofreu os mesmos pré-tratamentos que a amostra e é química e cristalograficamente igual ao mineral que será quantificado no solo.

Como diluente para preparar as curvas padrão de caulinita, utilizou-se a fração  $< 0,2\mu$  do horizonte  $A_1$  (sub-fração mais abundante da fração argila), para manter um coeficiente de absorção de massa próximo ao da argila, e evitar os erros provocados pelos diferentes tamanhos de partículas. Além disso, a fração escolhida tem pouca contaminação de argilominerais 2 : 1, que podem com a calcinação, interferir na região de quantificação da caulinita.

### 3.3. Obtenção das curvas de calibração

Os difratogramas (Figura 2) da mistura de doses crescentes de caulinita com o padrão interno NaF, usado por PHILLIPE e WHITE (1950) e POMBO (1978), ilustram a obtenção

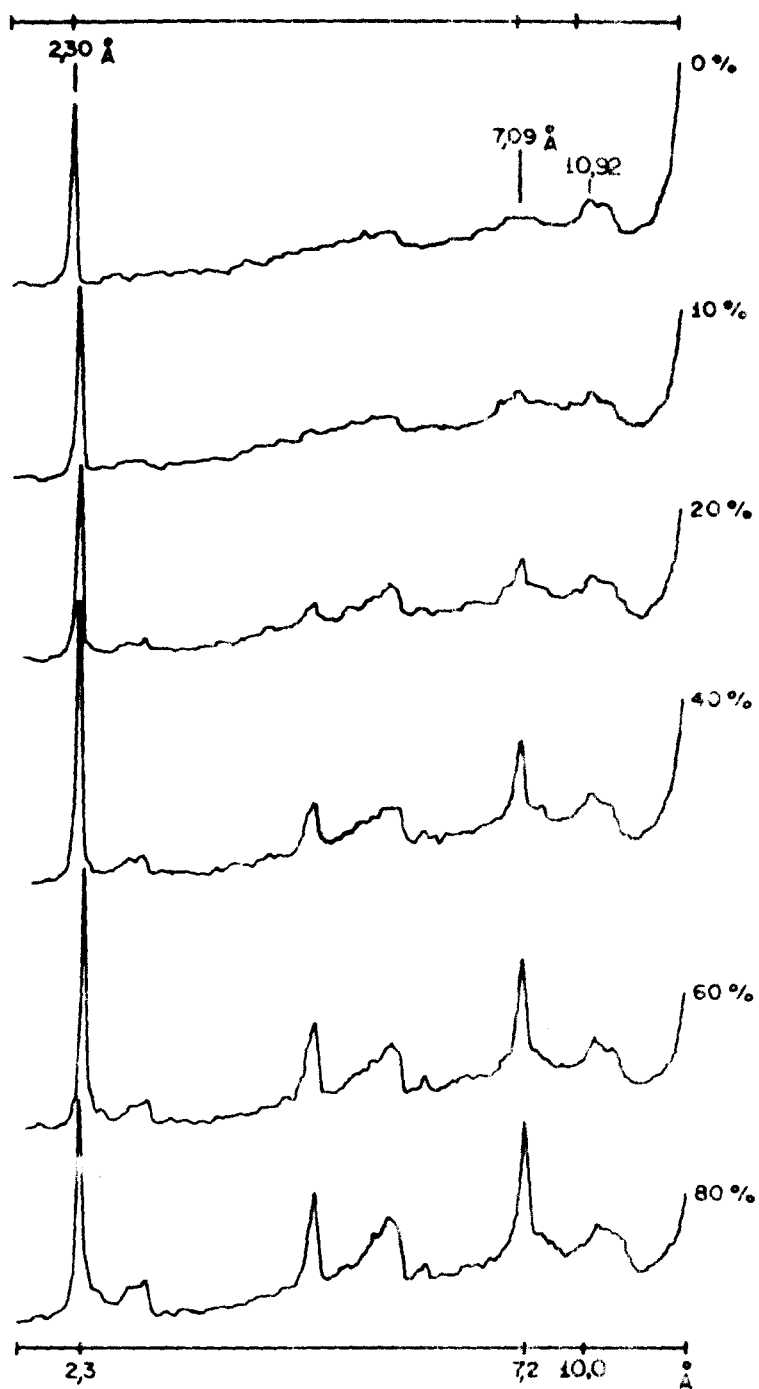


Figura 2. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X, EM LÂMINAS DE  $PbO$ , DOS PONTOS DA CURVA DO PADRÃO DE CAULINITA SEPARADO DA FRAÇÃO ARGILA DO HORIZONTE  $A_1$  DO LATOSSOLO AMARELO COM VARIÇÃO DO ÂNGULO  $2\theta$  DE  $2^\circ/\text{min}$ .

das curvas de calibração deste mineral, extraído do solo em estudo. Neles, a reflexão de  $\approx 11\text{\AA}$  se deve a presença de minerais 2 : 1 na fração usada com o diluente e no padrão.

A curva ilustrada na Figura 2, foi obtida com a an-gulo  $2\theta$ , variando de  $2^\circ/\text{min}$ . Nessas condições é difícil medir com precisão a área da caulinita nos pontos de baixa concentração da mesma. GIBBS (1967) recomenda a velocidade de  $1/8^\circ/\text{min}$ . para uma precisão de análise ao nível de 5% mas, a grande intensidade resultante para o padrão interno utili-zado, impediu o uso de velocidade menor que  $1/2^\circ/\text{min}$ . Es-ta velocidade conforme mostram os Apêndices 1 e 2, permitiu a intensificação dos picos de caulinita. A boa homogeneiza-ção das misturas dos pontos das curvas, são responsáveis pe-la pequena variação observada entre as repetições (Apêndices 1, 2 e 3).

Na Figura 3, são apresentadas as curvas de calibra-ção da caulinita padrão dos horizontes  $A_1$  e  $B_{22}$  do solo em mistura com o padrão NaF. As duas retas apresentam alta cor-relação, mas diferem fundamentalmente nas inclinações, devi-do aos diferentes tamanhos de partículas dos padrões de cau-linita utilizados, pois conforme mostra GIBBS (1967) quanto menor o diâmetro das partículas, menor a inclinação da re-ta.

Na Figura 4 é mostrada a curva de calibração de gibbsi-ta por análise térmica diferencial.

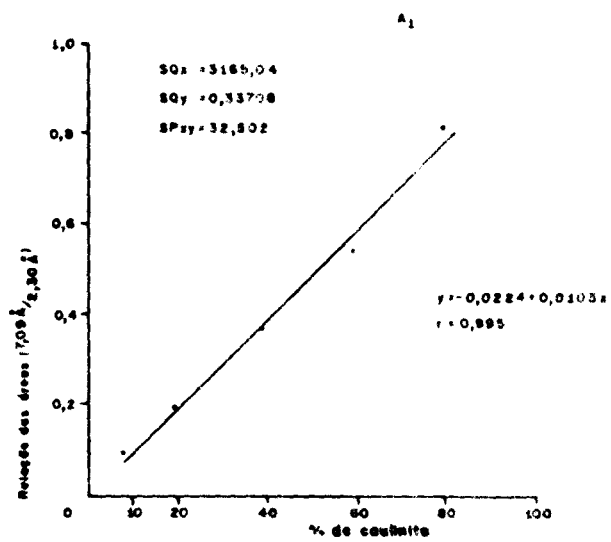
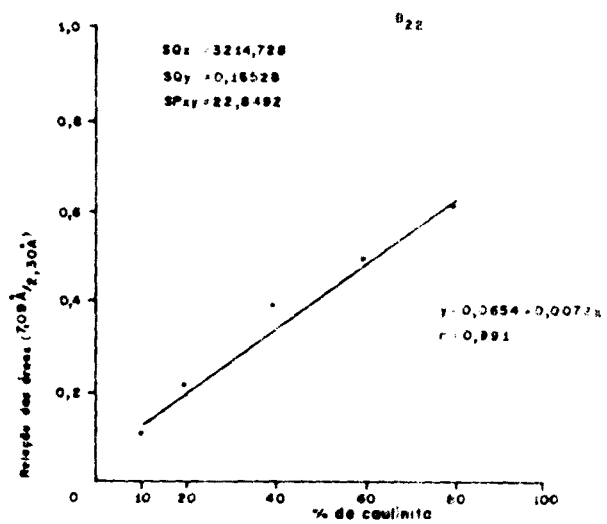


Figura 3. CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA CAULINITA SEPARADA DAS ARGILAS DOS HORIZONTES A<sub>1</sub> E B<sub>22</sub> DO LATOSSOLO AMARELO





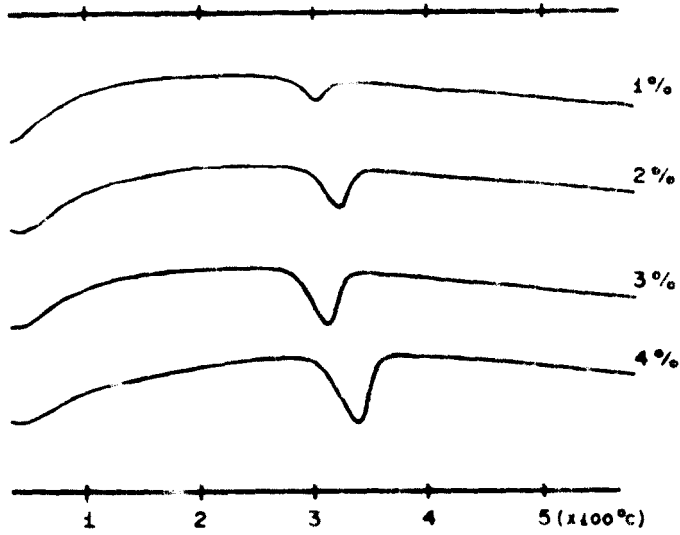
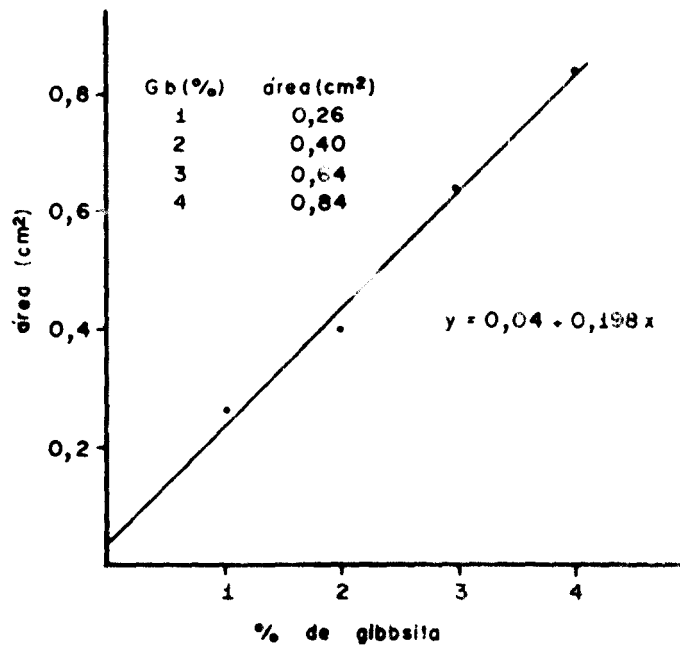


Figura 4. CURVA DE CALIBRAÇÃO DA GIBBSITA POR ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL



### 3.4. Quantificação mineralógica da fração

Na Tabela 2, são apresentados os resultados das quantificações da composição mineralógica da fração argila dos horizontes A<sub>1</sub> e B<sub>22</sub> do Latossolo Amarelo, pelos dois métodos usados.

No método da curva de calibração comparou-se a relação das áreas médias dos picos de 7,09Å e 2,30Å com a curva obtida com o padrão separado do horizonte B<sub>22</sub>, que representa melhor a granulometria da argila do solo estudado.

A percentagem de caulinita no solo, obtida pelos dois métodos testados, é semelhante.

Para a gibbsita (Figura 5), obteve-se teores iguais nos dois horizontes estudados.

Embora a incerteza das medidas das reflexões associadas aos argilominerais 2:1, conforme mostra a (Figura 6), seja maior que a do padrão interno (Figura 7), devido a dificuldade de delimitar a área dos mesmos, a variação das áreas nas repetições (Apêndice 4) é semelhante para os dois métodos testados. Provavelmente a eliminação dos amorfos, óxidos de ferro e a quantificação em separado de gibbsita, que seriam as maiores causas de erro no método da soma das áreas, tenham contribuído para este resultado.

A quantificação da comparação mineralógica da fração argila pelo método da curva padrão em que o horizonte A<sub>1</sub> apresenta concentração maior de caulinita e menor de argilo-minerais 2:1 que o horizonte B<sub>22</sub>, parece refletir

TABELA 2. Composição mineralógica da argila do Latossolo Amarelo (TYPIC HAPLORTHOX).

Mineral/horizonte	(%)			
	A <sub>1</sub> (a)	B <sub>22</sub>	A <sub>1</sub> (b)	B <sub>22</sub>
Caulinita	72	73	72	69
2 : 1	13	12	13	17
Gibbsita	4	4	4	4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> (CDB)	11,2	10,1	11,2	10,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (oxalato)	0,2	0,4	0,2	0,4
Total	100,4	99,5	100,4	100,5

Legenda: (a) caulinita e minerais 2 : 1 determinados por soma de áreas e a gibbsita por ATD.  
 (b) caulinita determinada pela curva de calibração, gibbsita por ATD e os minerais 2 : 1 obtidos por diferença do somatório dos minerais determinados, em relação a 100%.

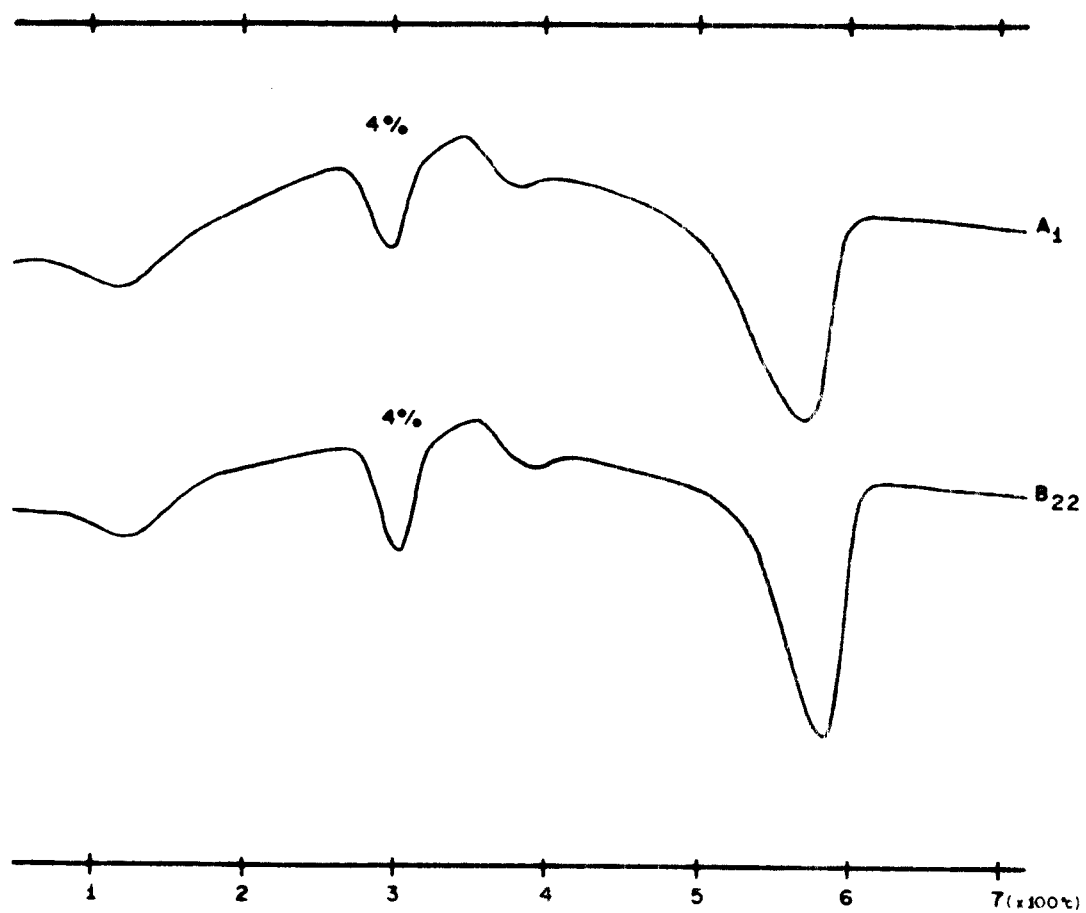


Figura 5. DERIVATOGRAMAS DOS HORIZONTES A<sub>1</sub> E B<sub>22</sub> DO LATOSSOLO AMARELO

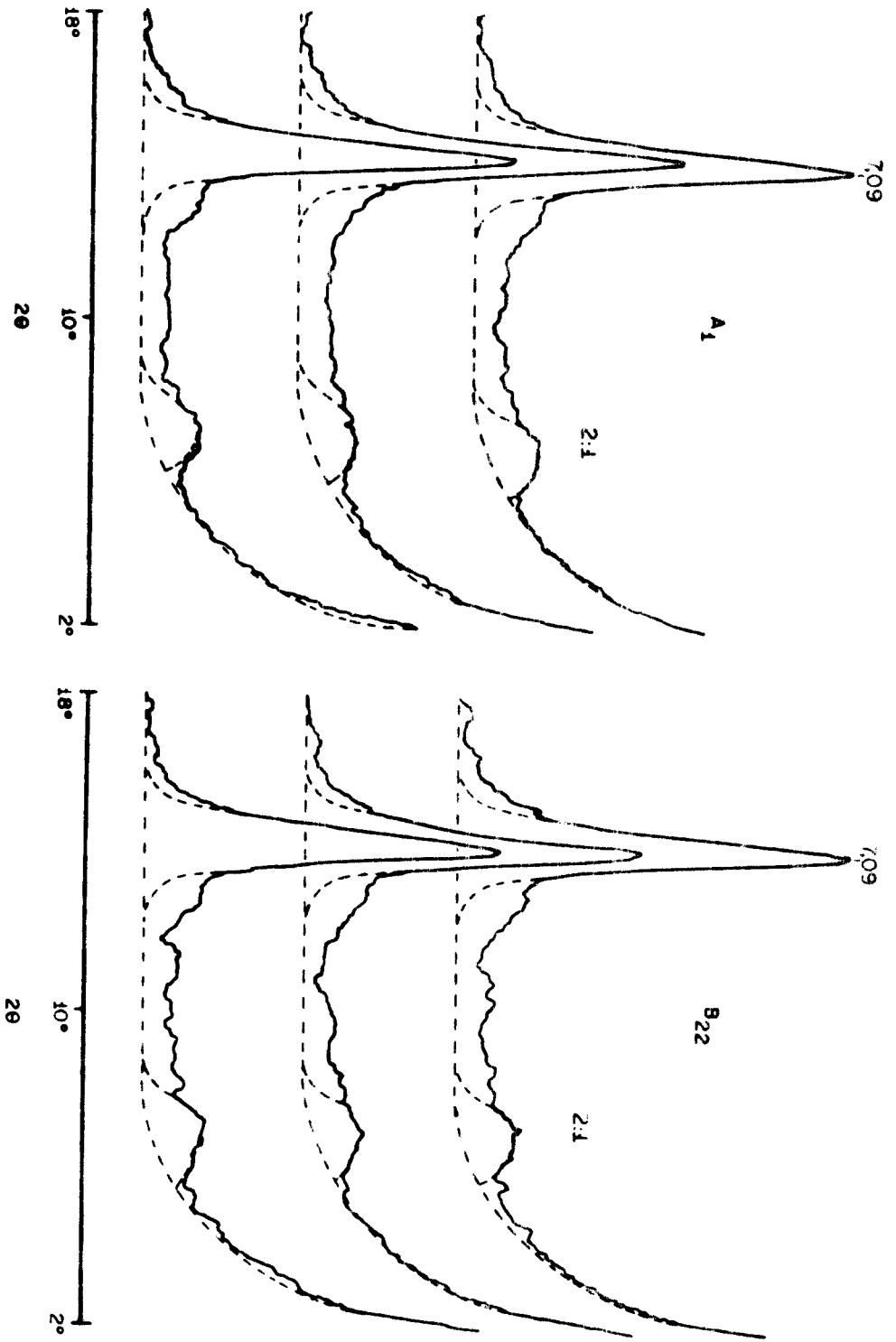


Figura 6. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X EM LÂMINAS DE PÓ DA ARGILA DOS HORIZONTES A<sub>1</sub> E B<sub>22</sub> DO LATOSSOLO AMARELO



melhor a composição mineralógica destes horizontes expresso nos difratogramas das diferentes sub-frações da fração argila, conforme mostrado na Figura 1.

#### 4. CONCLUSÕES

a) O fracionamento permitiu a separação de padrões de caulinita da fração argila do solo, com pureza aceitável.

b) As curvas de calibração obtidos por difração de raios-X, com os padrões de caulinita e material amorfo separados do solo em mistura com o padrão interno NaF, apresentaram alta correlação, embora com inclinações diferentes associados aos tamanhos de partículas.

c) Nos testes de quantificação da caulinita na fração argila do Latossolo Amarelo estudado, o método da curva de calibração com padrões extraídos da própria argila, parece refletir melhor a concentração deste mineral nesta fração do solo.

d) A quantificação em separado da gibbsita, associada a extração e quantificação dos amorfos e óxidos livres de ferro, devem ter contribuído, para a não observância de variações maiores nos resultados obtidos nos métodos testados.

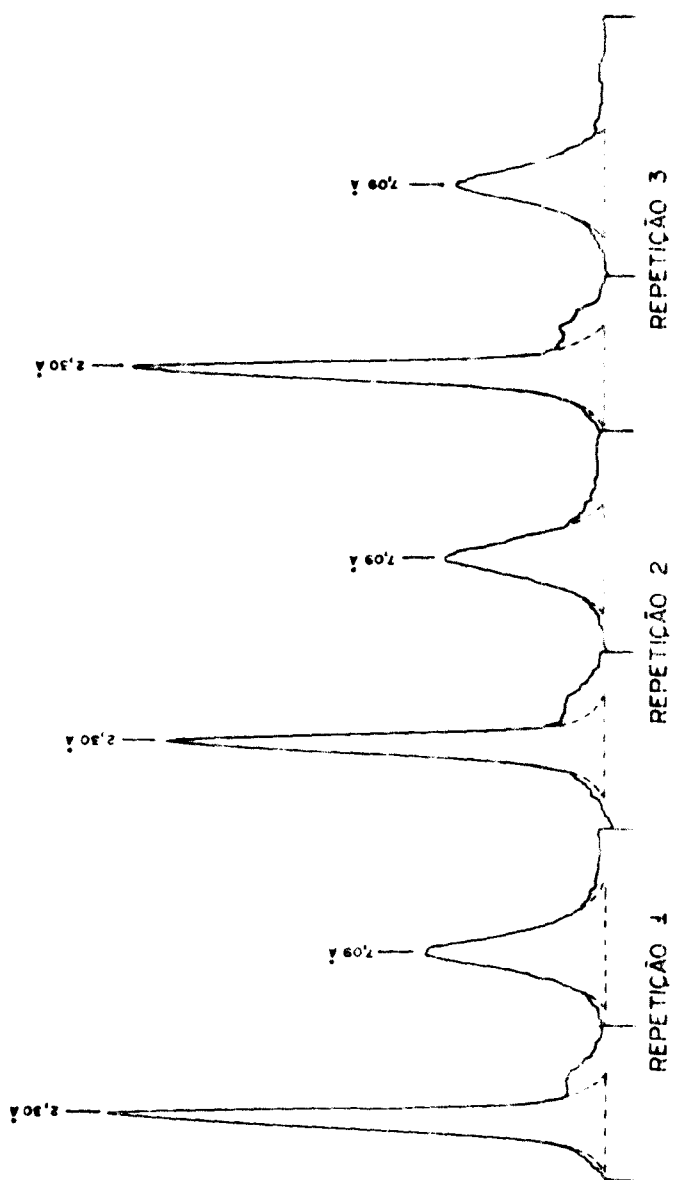


## 5. BIBLIOGRAFIA CITADA

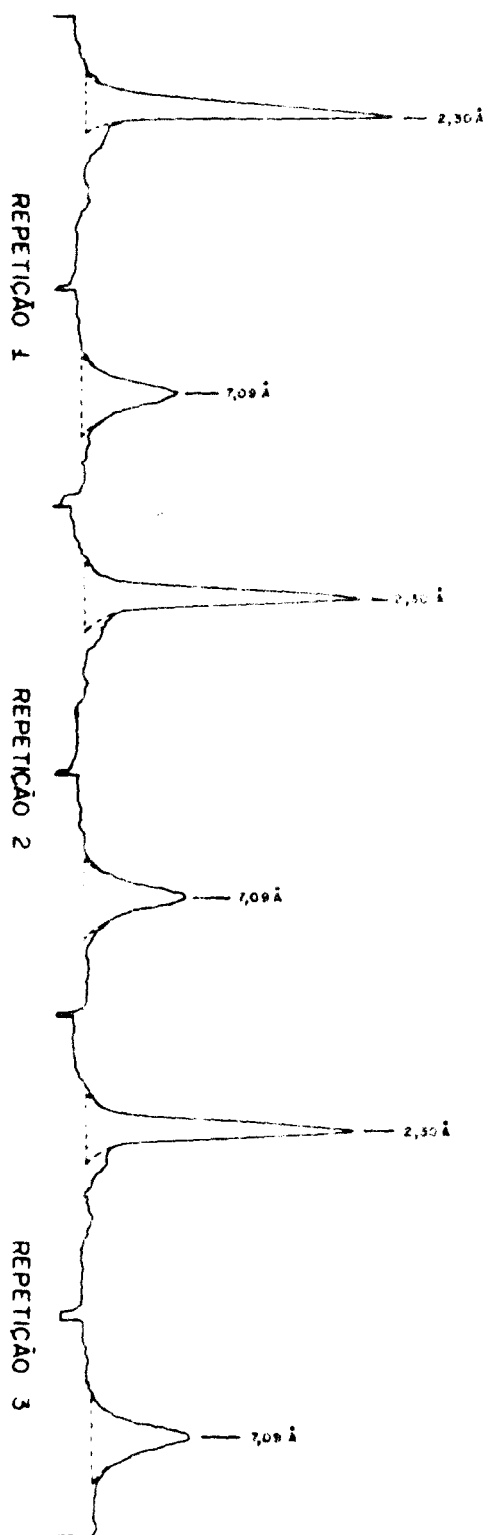
- ALEXIADES, C.A. & JACKSON, M.L. 1966. Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS MINERALS, 149, Berkeley. Calif., 1966. *Clays and Clay Miner.*; Proceedings... Oxford, Pergamon. p.35-52.
- BRINDLEY, G.W. 1972. Quantitative analysis of clay mixtures. In: BROWN, G. ed. *The X-ray identification and cristal structure of clay minerals*. London. The Mineralogical Society. p.489-516.
- CODY, R.D. & THOMPSON, G.L. 1976. Quantitative X-ray powder diffraction analysis of clays using an orienting internal standard and pressed disks of bulk shale samples. *Clays and Clay Miner.*, 24:224-31.
- GIBBS, R. 1967. Quantitative X-ray diffraction analysis using clay mineral standards extracted from the samples to be analysed. *Clay Miner.*, 7:79-90.
- JACKSON, M.L. 1956. Soil chemical analysis; advanced course. Madison. Department of Soils, University of Wisconsin. 99lp.
- \_\_\_\_\_; TYLER, S.A.; WILLIS, A.L. · BOURBEAN, G.A.; PENNINGTON, R.P. 1948. Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments. *I.J. Phys. Coll. Chem.*, 52:1237-60.
- KITTRICK, J.A. 1961. The density separation of clay minerals in thallose formate solutions. *Am. Mineral.*, 46:744-7.
- Le ROUX, J. 1973. Quantitative clay mineralogical analysis of Natal Oxisols. *Soil Sci.*, 115:137-44.
- LINDGREEN, H.B. 1976. Instrumental and chemical methods for characterization of soil clays. *Kgl. Vet. og. Landbohojsk. Areskr.*, 1976:133-54.

- LOUGHNAN, F.C. 1957. A technique for the isolation of montmorillonite and halloysite. *Am. Mineral.*, 42:393-7.
- Mc KEAGUE, J.A. & DAY, J.H. 1966. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46:13-22.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. 1959. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and clay Miner.*, 7:317-27.
- PHILLIPE, M.M. & WHITE, J.L. 1950. Quantitative estimation of minerals in the sand and silt fraction of soils with the Geiger-Counter X-ray spectrometer. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 16:138-41.
- POMBO, L.C.A. 1978. *Testes e calibração de métodos para análise mineralógica por difratometria de raios-X*. 74f. Tese (Mestr. Agron. - Solos). Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, 1978. [Não publicado].
- RODDA, J.L. 1952. Anomalous behavior of montmorillonite clays in clerici solution. *Am. Mineral.*, 37:117-9.
- ROBERT, M. & TESSIER, D. 1974. Methode de préparation des argiles des sols pour des études mineralogiques. *Ann. agron.*, 25:859-82.
- TANNER, G.B. & JACKSON, M.L. 1947. Normographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal aceleration. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 12:60-5.
- WATANABE, Y & SUGÔ, S. 1975. *An application of simultaneous differential thermal analysis and thermogravimetry to quantitative estimation of kaolin minerals and gibbsite in soils: 1*. Tokio, National Institute of Agricultural Sciences. 5p.
- WHITTING, L.D. 1975. X-ray diffraction techniques for mineral identification and mineralogical composition. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy. v.1., p.671-98 (Agronomy, 9).

## 6. APÊNDICES



APÊNDICE 1. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X, EM LÂMINAS DE PÓ, DO PONTO 80% DA CURVA DA CAULINITA SEPARADA DA ARGILA DO HORIZONTE B<sub>22</sub>, ONDE HOUVE A MAIOR VARIACÃO DE ÁREAS



APENDICE 2 . DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X EM LÂMINAS DE PÓ DO  
PUNTO 60% DA CURVA DA CAULINITA SEPARADA DA  
ARGILA DO HORIZONTE A<sub>1</sub>, ONDE HOVE A MENOR  
VARIACÃO DE ÁREAS

APÊNDICE 3. Dados da curva de calibração para a caulinita do horizonte A<sub>1</sub>, com 20% de NaF.

Caulinita adiclonada	9,8	19,6	39,2	58,8	78,6										
Área do pico 7,09Å (cm <sup>2</sup> )	1,86	1,44	2,30	4,38	3,90	4,80	10,26	8,52	7,34	14,71	14,88	14,26	21,40	22,62	18,72
Área do pico 2,30Å (cm <sup>2</sup> )	24,16	19,60	21,48	19,44	26,68	21,10	24,64	22,22	23,56	26,20	27,52	27,64	23,32	28,84	24,38
Área média 7,09Å/a, 30Å	0,09				0,19				0,37				0,54		0,82

-----

Dados da curva de calibração para a caulinita do horizonte B<sub>22</sub>, com 20% de NaF

Caulinita adiclonada	9,8	19,6	39,2	58,8	78,6										
Área do pico 7,09Å (cm <sup>2</sup> )	2,91	3,86	3,14	5,68	6,14	6,36	10,20	10,46	11,78	16,52	16,28	18,26	20,08	21,74	26,40
Área do pico 2,30Å (cm <sup>2</sup> )	26,90	33,24	30,98	30,08	27,32	29,98	31,10	24,38	27,40	35,34	33,68	-	39,26	36,00	35,92
Área média 7,09Å/2,30Å	0,11				0,21				0,39				0,49		0,61

APENDICE 4. Dados da quantificação da caulinita na fração argila após remoção de amorfos e óxidos de ferro.

Soma de Áreas *		A <sub>1</sub>				B <sub>22</sub>			
Áreas das reflexões 7,09 Å (cm <sup>2</sup> )		8,40	8,76	9,32	8,42	8,80	9,40		
Áreas das reflexões = 14 Å (cm <sup>2</sup> )		1,56	1,74	1,44	1,42	1,66	1,28		
Média das áreas	7,09 Å (cm <sup>2</sup> )		8,83			8,87			
Média das áreas	= 14 Å (cm <sup>2</sup> )		1,58			1,45			
% caulinita			85			86			
% 2:1			15			14			

Curva de Calibração		A <sub>1</sub>				B <sub>22</sub>			
Áreas das reflexões 7,09 Å (cm <sup>2</sup> )		6,24	6,44	6,82	6,38	6,72	6,80		
Áreas das reflexões 2,30 Å (cm <sup>2</sup> )		8,22	10,80	10,82	10,58	9,88	11,38		
Relação média 7,09 Å / 2,30 Å			0,65			0,62			
% de caulinita			81			77			

\* Dos valores tomados, não foi descontada a gibbsita.