

COMISSÃO II — QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

IDENTIFICAÇÃO E GÊNESE DE ARGILOMINERAIS EM LATOSSOLO ROXO DE SANTO ÂNGELO (RS)⁽¹⁾

M. R. F. MÖLLER⁽²⁾ & E. KLAMT⁽³⁾

RESUMO

Foram efetuadas análises químicas, de difração de raios-X e termodiferencial na fração argila dos horizontes A_p e B₂₂ de um Latossolo Roxo, para identificar-lhe a composição mineralógica e a sequência de intemperismo. Identificaram-se entre os componentes mineralógicos da fração coloidal isenta de ferro livre, mica, vermiculita cloritizada com material interlaminar aluminoso, caulinita e gibbsita. A cloritização da vermiculita dificulta sua identificação por difratometria de raios-X, diminui sua capacidade de troca de cátions, mas lhe confere maior estabilidade ao intemperismo ácido. As evidências mostraram que, neste latossolo, a vermiculita cloritizada é originária da mica e se degrada diretamente em caulinita ou através da gibbsita.

SUMMARY: IDENTIFICATION AND GENESIS OF CLAY MINERALS IN OXISOL OF SANTO ANGELO (RS)

Chemical analysis, X-ray diffraction and termodifferential analysis were conducted in the clay fraction of the A_p and B₂₂ horizons of a Typic Haplorthox, with the purpose of identify the mineralogical composition and its weathering sequence.

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

The chloritization of vermiculite may difficult its identification by X-ray diffractometry and reduces its cation exchange capacity but it gives more stability in acid weathering.

The evidences suggest that the chloritized vermiculite is originated from the alteration of mica and degrades itself directly to kaolinite or through gibbsite.

INTRODUÇÃO

Em alguns solos, ocorrem filossilicatos com espaçamento basal de 14 Å com capacidade de troca de cátions, superfície específica e resistência a colapsar e expandir, intermediárias entre a clorita e a vermiculita ou montmorilonita, que têm sido genericamente denominados minerais cloritizados. Esses minerais têm 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 & Jackson, 1962). Algumas vezes, torna-se necessário extrair

as lâminas de hidróxidos por métodos químicos (Rich & Obenshain, 1955, e Frink, 1965) que, além de permitir a identificação do mineral cloritizado, mostram a natureza da cloritização.

Os minerais cloritizados podem ser originados pela degradação das cloritas ou pela cloritização de vermiculitas e montmorilonitas. Nesse último caso, em solos ácidos e bem drenados, espera-se que ocorra a precipitação de polímeros de alumínio nos espaços interlaminares dos filossilicatos. Já em condições redutoras, o ferro pode ser um importante componente da lâmina (Rich, 1968).

O tipo de polímero absorvido pelas vermiculitas e montmorilonitas vai influenciar no grau

(1) Parte da dissertação de Mestrado em Agronomia (Solos) apresentada pelo primeiro autor à Faculdade de Agronomia/UFRGS em 1981. Recebido para publicação em dezembro de 1981 e aprovado em setembro de 1982.

(2) Químico Industrial do Centro de Pesquisa Agropecuário do Trópico Úmido/EMBRAPA — Caixa Postal 48 — CEP 66.000 — Belém (PA).

(3) Professor adjunto do Departamento de Solos/UFRGS — Porto Alegre (RS) — Bolsista do CNPq.

de cloritização do mineral e sua estabilidade (Hsu & Bates, 1964, e Carstea, 1967).

Nos latossolos, dificilmente são encontradas montmorilonitas e vermiculitas, uma vez que as condições não favorecem sua estabilidade, conforme mostrou Kittrick (1969, 1973). Nesses solos, a gênese dos minerais cloritizados envolve uma etapa anterior à cloritização, normalmente a degradação da mica, como observou Le Roux (1973).

Algumas vezes, os minerais cloritizados encontrados nos solos são mais estáveis ao intemperismo ácido que a caulinita (Le Roux, 1973), podendo degradar-se em gibbsita (Frink, 1965). Já Jackson & Sherman (1953) os consideram menos estáveis, em sua sequência de intemperismo, originando a caulinita.

A transformação do mineral cloritizado em caulinita pode ser explicada por dois processos: a dessilicatagem e o rearranjo da fase sólida, esse último citado por Brindley (1972).

A transformação do mineral cloritizado em gibbsita pode ser explicada pela formação de camada aluminosa amorfa ao redor dos minerais que se dessilicam (Wollast, 1961) e que aos poucos se cristaliza em gibbsita.

No Latossolo Roxo (*Typic Haplorthox*) estudado, ocorrem significativas quantidades de mineral cloritizado, que foi identificado neste trabalho. Além disso, estabeleceu-se uma primeira aproximação da sequência do intemperismo mineralógico do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Solo — As análises mineralógicas e químicas foram efetuadas na fração argila dos horizontes A_p e B_{22} de um Latossolo Roxo (*Typic Haplorthox*) da unidade de mapeamento Santo Angelo, coletado na região das Missões do Rio Grande do Sul, município de Santo Angelo, na área do Centro de Atividades Agrícolas da Cooperativa Triticola Santo Angelense.

No quadro 1 são apresentadas características físicas e químicas deste solo, originado do basalto (Brasil, 1973).

Análises preliminares de raios-X e dados de Pombo (1978) e Souza (1979) mostraram que sua fração argila

é composta predominantemente de caulinita, hematita, magnetita e goethita no horizonte superficial e argilo-mineral 2:1 interestratificado.

Separação da fração argila e identificação mineralógica — Após a remoção da matéria orgânica pela H_2O_2 (Jackson, 1956) e do material amorfo pelo oxalato (McKeague & Day, 1966), a fração argila, separada por sedimentação natural da suspensão em água, teve os óxidos de ferro livre removidos pelo citrato-ditionito-bicarbonato (Mehra & Jackson, 1959).

Uma primeira caracterização mineralógica por difratometria de raios-X foi feita na fração argila isenta de óxidos de ferro, usando-se lâminas orientadas por sedimentação natural com amostras saturadas com magnésio, com magnésio e glicolada, com potássio a temperatura ambiente e a 550°C (Jackson, 1956). Para facilitar a identificação do mineral com espaçamento basal de aproximadamente 14 Å, a argila isenta de ferro foi fracionada nos tamanhos de 2,0-1,5 μ ; 1,5-1,0 μ ; 1,0-0,5 μ ; 0,5-0,2 μ e < 0,2 μ , com auxílio de uma centrífuga (Tanner & Jackson, 1947), e cada fração foi analisada com difração de raios-X nos tratamentos anteriormente citados.

Como esse fracionamento não foi suficiente para concentrar e facilitar a identificação do argilomineral com espaçamento basal de aproximadamente 14 Å, extraiu-se o material interlaminar do mesmo com citrato de sódio M a quente, por duas horas (Frink, 1965). O resíduo foi analisado por difração de raios-X, para identificação do argilomineral 14 Å; determinaram-se magnésio, alumínio e ferro por absorção atômica e potássio por fotometria de chama, no material interlaminar extraído com citrato de sódio.

O efeito da camada interlaminar sobre a capacidade de troca de cátions do mineral, foi medido pela troca dos íons cálcio por magnésio antes e depois do ataque do citrato de sódio M a quente.

Na argila do horizonte A_p , foi feita análise térmica diferencial para identificar a gibbsita.

Difração de raios-X e análise térmica diferencial — Nas difrações de raios-X, usaram-se radiações Co-K α , filtro de ferro, corrente de tudo 40 kv e 30 mA; sistema de fendas de goniômetro 1° DS, 0,2 mm, 1° SS, variação de ângulo 2 θ de 2°/min, constante de tempo 10 segundos nas escalas de 400 e 1.000 cps.

Nas análises termodiferenciais, o derivatório utilizado, F. Paulik, J. Paulik e C. Erdely, foi calibrado para sensibilidade de 1/5 T.A., velocidade de aquecimento de 5,1°C/minuto, em atmosfera normal.

Quadro 1. Características físicas e químicas do Latossolo Roxo da unidade de mapeamento Santo Angelo

Horizonte	Profundidade	Distribuição de partículas				C org.	pH (1:1)		Al trocável	S	CTC	V	Ataque sulfúrico		
		Areia	Silte	Argila	Argila natural		H ₂ O	KCl					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	cm	%											%		
A_p	0-15	6	27	67	33	1,24	5,2	4,3	0,99	7,17	13,61	53	23,50	19,38	20,56
B_{22}	60-180	4	14	82	9	0,29	5,0	4,0	0,99	1,32	6,77	19	19,62	25,24	16,93

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição mineralógica da fração argila isenta de óxido de ferro. — Nos difratogramas da fração argila isenta de óxidos de ferro dos horizontes A_p e B_{22} do Latossolo Roxo estudado (Figura 1), a caulinita (7,15 Å e 3,53 Å) é o mineral dominante. Observam-se ainda, no horizonte B_{22} , as difrações da mica (9,78 Å e 4,80 Å) e, em ambos os horizontes, uma banda entre 10 Å e 14 Å, cuja identificação mineralógica é dificultada pela largura do pico, numa região do difratograma onde pequenos desvios na determinação do ângulo 2θ provoca grandes erros no espaçamento d. Outra dificuldade na identificação deste material advém de seu comportamento frente aos diversos tratamentos rotineiros de identificação por difração de raios X.

No horizonte A_p (Figura 1), a difração de 13,69 Å em amostra saturada com magnésio e origina pela glicolagem uma série de picos difusos entre 13 e 17 Å; na saturação com potássio não se altera e, com o aquecimento, ocorre concentração do espaçamento aparecendo picos difusos em torno de 10 Å. No horizonte B_{22} , o mineral responsável pela difração de 11,53 Å não expande com glicol nem contrai com a saturação de potássio, mas quando aquecido, colapsa em aproximadamente 10 Å. O comportamento do argilomineral, analisado com difração de raios X, frente aos diversos tratamentos, não é típico das cloritas, nem vermiculitas ou montomorilonitas (Jakson, 1956).

O argilomineral pode ser melhor analisado nos difratogramas obtidos após sua concentração pelo fracionamento (Figura 2). As duas difrações anteriormente fixadas em 13,69 Å e 11,53 Å, respectivamente nos horizontes A_p e B_{22} (Figura 1), agora melhor definidas em 13,86 Å na fração 0,5-1,0 μ horizonte A_p e 13,69 Å na fração 1,5-2,0 μ do horizonte B_{22} , frações de grande concentração deste mineral, não se alteram com a glicolagem nem saturação com potássio, mas, após o aquecimento a 550°C, no horizonte A_p , a difração de 9,78 Å é reforçada e aparece nova difração em 10,80 Å, enquanto no horizonte B_{22} , a colapsoação em 9,78 Å é completa.

A reação do argilomineral ao aquecimento sugere que há uma camada interlamilar incompleta de hidróxidos inibindo a colapsoação, e que essa camada é mais completa no mineral do horizonte superficial, confirmando as observações de Dixon & Jackson (1962) e Hsu & Bates (1964).

Ainda na figura 2, pode-se observar na fração 0,5-1,0 μ do horizonte A_p , uma pequena difração da mica (9,78 Å) que não havia sido notada anteriormente.

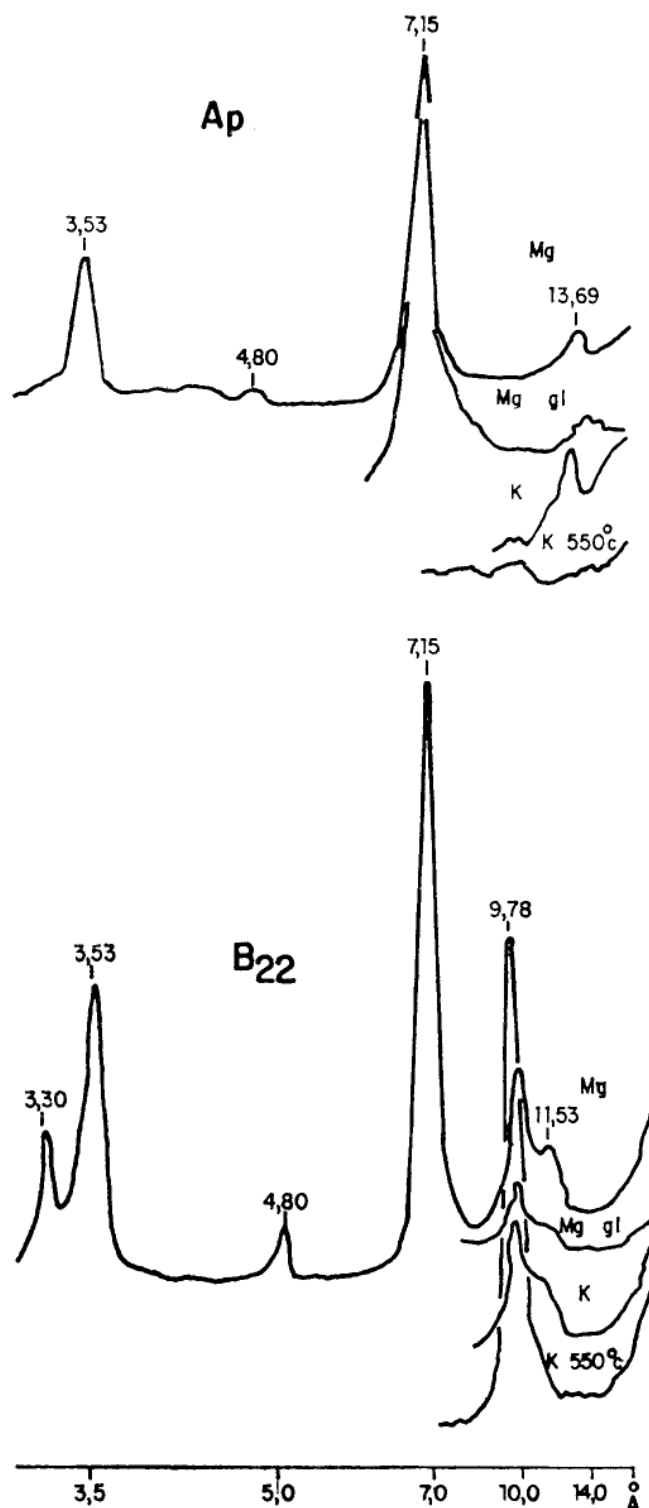


Figura 1. Difratogramas de raios X da fração argila sem ferro livre, dos horizontes A_p e B_{22} do Latossolo Roxo.

Com a remoção parcial da camada interlamilar, o mineral cloritizado do horizonte B_{22} saturado com potássio mostra uma acentuada tendência a colapsar para 9,78 Å (Figura 3), enquanto o tratamento com glicol pouco altera seu espaçamento basal; portanto, o mineral presente no solo é a vermiculita cloritizada.

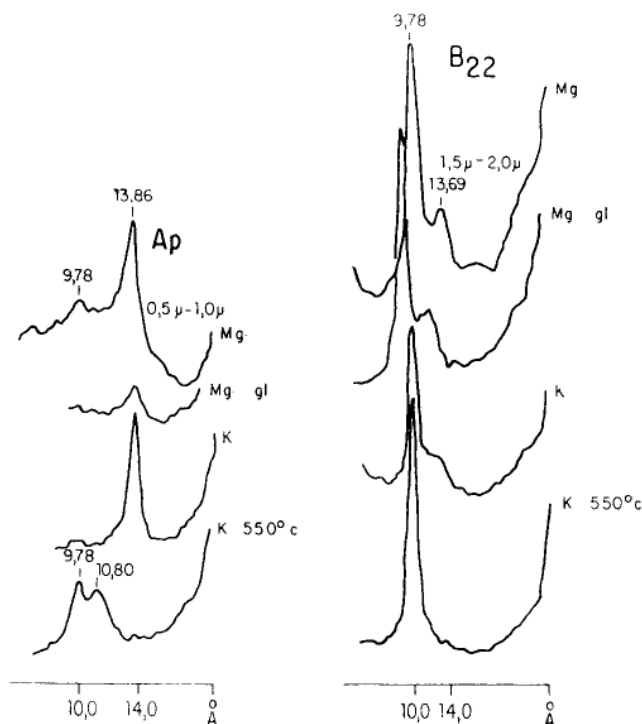


Figura 2. Difratoigramas de raios X das frações granulométricas 0,5-1,0 μ do horizonte A_p e 1,5-2,0 μ do horizonte B₂₂, isentas de ferro.

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

A composição da camada interlaminar de hidróxidos da vermiculita cloritizada deste solo (Quadro 2) é essencialmente aluminosa, tendo ferro como componente secundário, embora o solo estudado apresente grande teor de óxidos de ferro (Quadro 1). O meio oxidado em que o Latossolo Roxo se desenvolve favorece a estabilidade dos óxidos de ferro, mas não a dos hidróxidos interlaminares (Rich, 1968).

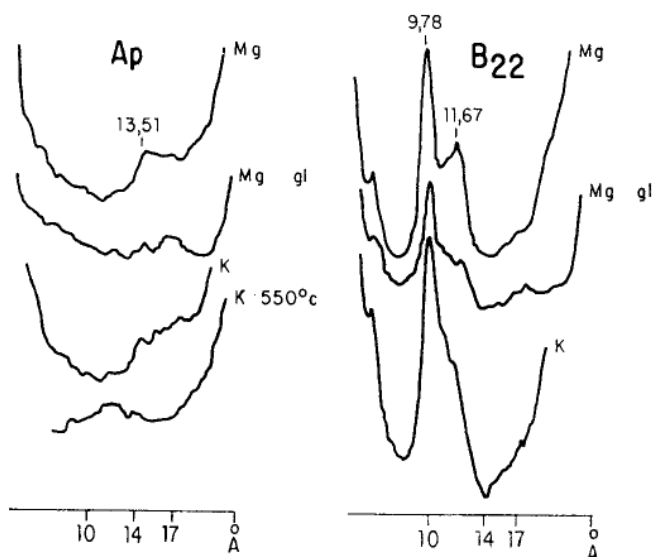


Figura 3. Difratoigramas de raios X da fração argila dos horizontes A_p e B₂₂ isenta de ferro livre, tratadas com citrato de sódio.

Por outro lado, o maior teor de potássio e magnésio extraído da argila do horizonte B₂₂ do solo, onde a presença da mica é marcante (Figura 2), sugere que esses elementos foram retirados das camadas interlaminares da mica (Frink, 1965) e não do mineral cloritizado.

A gibbsita, que não havia sido evidenciada anteriormente neste solo (Pombo, 1978; Souza, 1979), foi identificada a partir das observações das relações entre as intensidades da difração de primeira ordem do mineral cloritizado (13,86 Å) com a intensidade de sua difração secundária, que ocorre na região da difração 002 da gibbsita (4,82 Å). Notou-se que a difração de 13,86 Å decresceu nas frações mais grosseiras para as mais finas, enquanto a difração secundária (4,82 Å) não decresceu na mesma proporção (Figura 4). Posteriormente, a presença da gibbsita foi confirmada na argila do horizonte superficial, por análise térmica diferencial.

Origem da vermiculita cloritizada. A vermiculita cloritizada pode formar-se pela degradação da clorita ou agredação da vermiculita (Rich,

Quadro 2. Extração com citrato de sódio da fração argila e seu efeito sobre a capacidade de troca de cátions (CTC)

Horizonte	Al	Fe	Mg	K	CTC		
					Inicial	Final	Δ
					meq/100g		
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

modo geral, a redução da intensidade da difração da mica (9,78 Å) das frações mais grosseiras para as mais finas é acompanhada pela intensidade da difração da vermiculita cloritizada (13,86 Å na argila do horizonte A_p e 11,80 Å na do horizonte B_{22}), portanto, a mica está originando a vermiculita cloritizada.

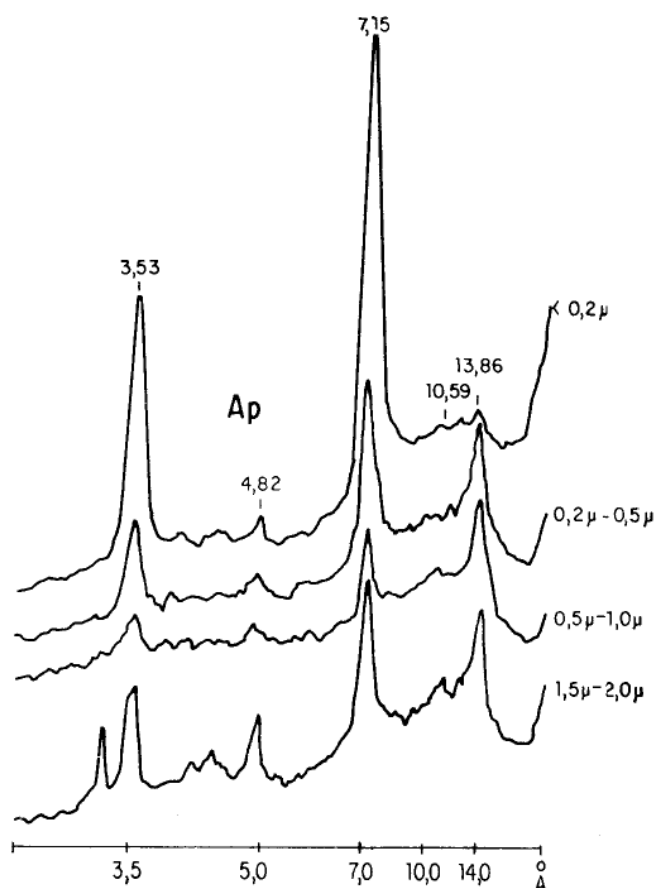


Figura 4. Difrátogramas de raios X das frações granulométricas da argila isenta de ferro livre, do horizonte A_p .

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 que a da subsuperfície, enquanto na agração se observará o contrário.

Conforme foi mostrado anteriormente, a vermiculita cloritizada encontra-se mais bem desenvolvida na argila do horizonte superficial; nele, portanto, a vermiculita cloritizada se forma pela agração 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, pois 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 & Bates, 1964) a estabiliza 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 4 e 5), pode-se notar que, de

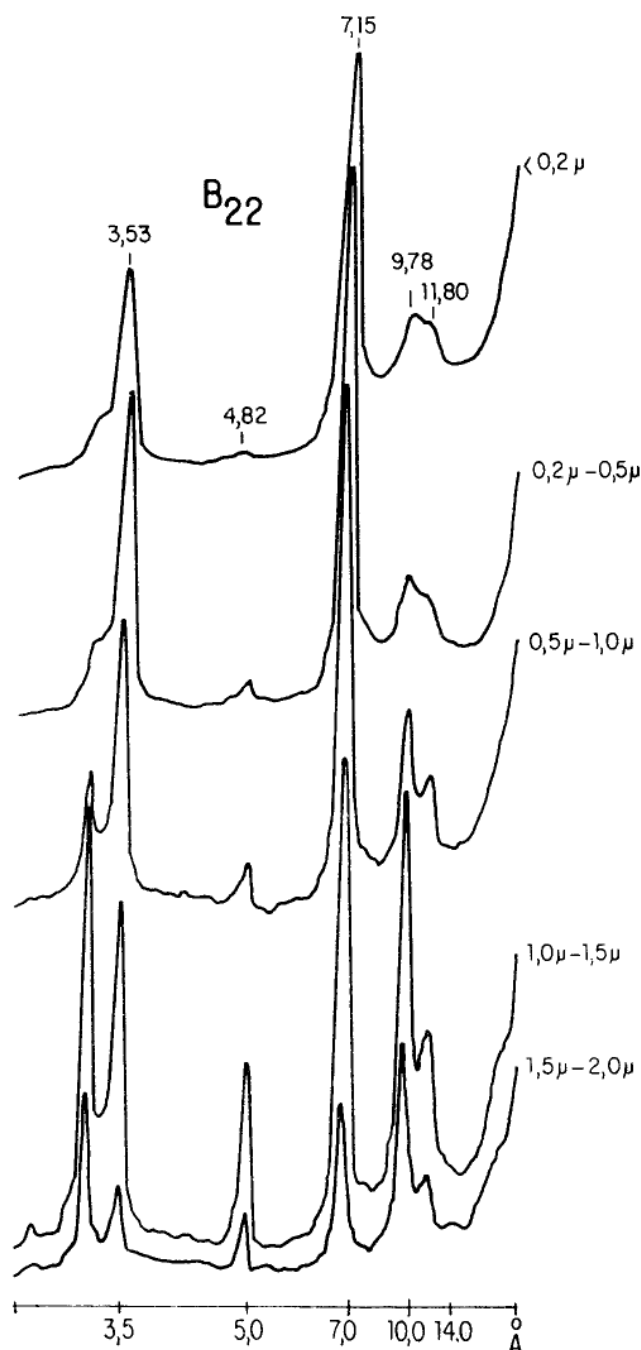


Figura 5. Difrátogramas de raios X das frações granulométricas da argila isenta de ferro livre, do horizonte B_{22} .

Degradação da vermiculita cloritizada — Os difratogramas da seqüência granulométrica da argila do horizonte superficial do solo (Figura 4)

mostram que a difração do mineral cloritizado (13,86 Å) quase desaparece na fração mais fina ($< 0,2\mu$), enquanto a difração da caulinita (7,15 Å) é intensificada, sugerindo a degradação da vermiculita cloritizada em direção à caulinita. Tomando como referência a intensidade dos espaçamentos interplanares 002 da gibbsita e secundária do mineral 2:1 (4,82 Å), observa-se que esta difração, na fração $< 0,2\mu$, não acompanha o decréscimo da difração de primeira ordem do mineral 2:1 (13,86 Å), sugerindo, por conseguinte, uma pequena concentração de gibbsita nesta fração.

Pela proposição de Jackson & Sherman (1953), a vermiculita cloritizada se degrada em caulinita e esta, por sua vez, em gibbsita. Já Wollast (1961) mostra que, imediatamente após a dessilicatação, pode formar-se a gibbsita pela cristalização da camada de alumínio amorfo formada no processo e esta, dependendo do teor do silício na solução, pode originar a caulinita. Os dados obtidos não permitem concluir se no presente solo corre a degradação da vermiculita cloritizada à caulinita ou há formação de gibbsita e posterior ressilicção para caulinita.

LITERATURA CITADA

- BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisas Agrônomicas. Divisão de Pesquisa Pedológica. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul. Recife, 1973. 431 p. (Boletim técnico, 30)
- BRINDLEY, G. W. Chlorite minerals. In: BROWN, G. The X-ray identification and crystal structure of clay minerals. 2. ed. London, Mineralogical Society, 1972. p. 242-96.
- CARSTEA, D. D. Formation and stability of Al, Fe and Mg interlayers in montmorillonite and vermiculite. s. 1. (Tese de doutoramento) Oregon State University, 1967. 117 f.
- DIXON, J. B. & JACKSON, M. L. Properties of intergradient chlorite-expandable layer silicates of soils. Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 26:358-62. 1962.
- FRINK, C. R. Characterization of aluminum interlayers in soil clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29:379-82, 1965.
- HSU, P. H. & BATES, T. F. Fixation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculites. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28:763-9, 1964.
- JACKSON, M. L. Soil chemical analysis; advanced course. Department of Soils. Madison, University of Wisconsin, 1956. 991 p.
- JACKSON, M. L. & SHERMAN, G. D. Chemical weathering of minerals in soil. Adv. Agron., 5:219-318, 1953.
- KITTRICK, J. A. Soil minerals in the $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ system and theory of their formation. Clays Clay Miner., 17:157-67, 1969.
- KITTRICK, J. A. Mica-derived vermiculites as unstable intermediates. Clays Clay Miner., 21:479-88, 1973.
- LE ROUX, J. Quantitative clay mineralogical analysis of Natal Oxisols. Soil Sci., 115:137-44, 1973.
- McKEAGUE, J. A. & DAY, J. H. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Can. J. Soil Sci., 46:13-22, 1966.
- MEHRA, O. P. & JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soil and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7:317-27, 1959.
- POMBO, L. C. A. Testes de calibração de métodos para análise mineralógica por difratometria de raios-X. Tese de Mestrado. Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, UFRGS, 1978. 74 f.
- RICH, C. I. Hydroxy interlayers in expansive layer silicates. Clays Clay Miner., 16:15-30, 1968.
- RICH, C. I. & COOK, M. G. Formation of dioctahedral vermiculites in Virginia soils. Clays Clay Miner., 10:96-106, 1963.
- RICH, C. I. & OBENSHAIN, S. S. Chemical and clay mineral properties of a Red-Yellow Podzolic soil derived from muscovite schist. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 19:334-9, 1955.
- SOUZA, G. A. Estudo comparativo de latossolos do Brasil. Tese de Mestrado. Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, UFRGS, 1979. 104 f.
- TANNER, G. B. & JACKSON, M. L. Normographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 12:60-5, 1947.
- WOLLAST, R. Aspect chimique du mode de formation des bauxites dans le Bas-Congo. I e II. B. Acad. roy. Sci., Outre-Mer., Bruxelles, 392-468, 1961.