

INTEMPERISMO DE ARGILOMINERAIS EM LATOSSOLO ROXO ⁽¹⁾

M. R. F. MÖLLER ⁽²⁾ & E. KLAMT ⁽³⁾

RESUMO

Três subfrações da fração argila isenta de ferro e saturada com H⁺, dos horizontes Ap e B22 de um Latossolo Roxo (Typic Haplorthox), foram submetidas a testes de intemperismo artificial em membranas de diálise, nos tratamentos de água e água + resina trocadora de cátions. As frações utilizadas continham concentrações predominantes respectivamente de mica, vermiculita cloritizada e caulinita. Análises químicas foram efetuadas nos extratos e análises termodiferenciais e difrações de raios X nos resíduos, para avaliar o intemperismo. Os testes mostraram que, nesse solo, os argilominerais sofrem uma seqüência de intemperismo do tipo mica → vermiculita cloritizada → gibbsita → caulinita, que indica serem o mineral cloritizado e a gibbsita presentes menos estáveis que a caulinita.

SUMMARY: CLAY MINERALS WEATHERING FROM DUSKY RED LATOSOL

Artificial weathering tests, with dialise membranes in water, and water with cation exchange resin, was carried out on three subfractions of the clay fraction free of iron and H⁺ saturated, from Ap and B22 horizons of a Dusky Red Latosol (Typic Haplorthox). The fractions had predominant concentration of mica, chloritized vermiculite and kaolinite respectively. The weathering was evaluated by means of chemical analysis, X ray diffractions and differential thermal analysis. The test showed that in this soil the minerals are subjected to a weathering sequency like mica → chloritized vermiculite → gibbsite → kaolinite, which shows that chloritized mineral and gibbsite are less stable than kaolinite in this soil.

INTRODUÇÃO

Os minerais primários e secundários, sob ação do processo de intemperismo de latolização, perdem gradualmente cátions alcalinos, alcalino-terrosos e silício, originando minerais cada vez mais ricos em ferro e alumínio. Assim, a fração argila dos latossolos constitui-se essencialmente da mistura de filossilicatos de rede cristalina do tipo 1:1 e óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, minerais bastante estáveis às condições criadas pelo citado processo genético. Nesses solos, também têm sido encontrados minerais pedogênicos cloritizados com lâminas aluminosas (Le Roux, 1973, e Möller & Klamt, 1982) cuja presença nos oxissolos é prevista no Soil Taxonomy (in EUA, 1975), provavelmente dada sua grande estabilidade em meio ácido (Carstea, 1967).

A estabilidade desses minerais cloritizados, quando comparada à da caulinita, é considerada inferior por Jackson & Sherman (1953) e superior por Le Roux (1973).

Assim como a estabilidade relativa, o mecanismo das transformações mineralógicas no pro-

cesso de latolização não é bem definido. O processo é considerado como uma dessilicatação gradual dos minerais, com formação de gibbsita como elemento final, por Jackson & Sherman (1953). No entanto, Wollast (1961) sugere uma dessilicatação superficial intensa dos minerais num primeiro estágio, com formação de camada aluminosa amorfa e posterior cristalização em gibbsita. Segundo o autor, pode ocorrer a ressilicatação da camada aluminosa superficial com formação de caulinita, quando o teor de silício mantido na solução é alto.

Em trabalho anterior, Möller & Klamt (1982) encontraram mineral cloritizado pedogênico menos estável que a caulinita, em um Latossolo Roxo do Estado do Rio Grande do Sul, sem, contudo, ter sido possível definir a seqüência de intemperismo dos minerais não ferrosos nele presentes. Neste trabalho, a alteração dos minerais da fração argila foi estudada por meio de ensaios de intemperismo em laboratório, para definir o mecanismo das alterações mineralógicas e a seqüência de intemperismo dos aluminossilicatos desse solo.

(1) Parte da dissertação de Mestrado em Agronomia (Solos), apresentada pelo primeiro autor à Faculdade de Agronomia/UFRGS, em 1981. Recebida para publicação em março de 1982 e aprovada em janeiro de 1983.

(2) Químico Industrial (Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Úmido/EMBRAPA), Belém (PA).

(3) Professor Adjunto do Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS). Pesquisador do CNPq.

MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de intemperismo foram efetuados em subfrações da fração argila, isenta de ferro, dos horizontes Ap e B22 de um Latossolo Roxo (Typic Haplorthox) da unidade de mapeamento Santo Angelo (Brasil, 1973), que contém mica, vermiculita cloritizada, caulinita e gibbsita. Através da difratometria de raios X, a que foram submetidas as subfrações da argila, foram selecionadas aquelas com maiores concentrações de mica, vermiculita cloritizada e caulinita, respectivamente as frações compreendidas entre 0,5-2,0 μ do horizonte B22 e 0,2-2,0 μ e < 0,2 μ do horizonte Ap (Möller & Klamt, 1982).

Após essa seleção, foi efetuado o fracionamento da argila isenta de matéria orgânica (Jackson, 1956), Fe_d (Mehra & Jackson, 1959) e Fe_o (McKeague & Day, 1966), pelo diagrama de Tanner & Jackson (1947), para obtenção das quantidades necessárias aos ensaios e ao controle do intemperismo artificial, as quais posteriormente, foram saturadas com H⁺ (HCl 0,1N), secas ao ar e peneiradas através de malha de 270 mesh.

Para o intemperismo no laboratório, feito com uma repetição, colocaram-se as diferentes frações da argila isentas de matéria orgânica, Fe_d e Fe_o, juntamente com água, em membrana de diálise posteriormente vedada e colocada em tubos de polietileno contendo água (pH do sistema \approx 6) e água e resina trocadora de cátions Merck n° 1, saturada de H⁺ (pH do sistema entre 3 e 4), numa proporção sólido: solução de aproximadamente 1:50.

Assim preparado, o sistema foi arrolhado e colocado em estufa a 50°C, por períodos de 52 ou 105 dias, com troca semanal da solução. A resina foi recuperada em cada troca da solução, mediante três 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 extraídos foram medidos nos extratos semanalmente nos primeiros 21 dias e, depois, de duas em duas semanas. O alumínio foi determinado pelo aluminon (Jackson, 1956), o silício pelo azul de molibdênio

(Jackson, 1956), o magnésio por absorção atômica e o potássio por fotometria de chama.

O material amorfo formado na superfície dos minerais foi removido das amostras que sofreram intemperismo, com oxalato de amônio pH 3,0 (McKeague & Day, 1966), e medidos os íons silício, alumínio, magnésio e potássio de maneira idêntica aos da solução.

Os resíduos das amostras incubadas, após a remoção dos amorfos, foram analisados por difrações de raios X em lâminas orientadas por sedimentação natural (Jackson, 1956) e saturadas com magnésio e potássio à temperatura ambiente e aquecidas de 100 em 100°C até 500°C. Por comparação com os difratogramas obtidos nos mesmos tratamentos sobre amostras não incubadas (testemunha), observaram-se as alterações sofridas pelos minerais durante o intemperismo artificial. Na fração onde os difratogramas mostraram maior modificação do teor de gibbsita, efetuaram-se análises quantitativas deste mineral por análise térmica diferencial (Watanabe & Sugô, 1975).

Nas difrações de raios X, foram usadas radiações Co-K α , filtro de ferro, corrente do tubo de 40 KV e 30mA; sistema de fendas do goniômetro 1°DS; 0,2mm RS; 1°SS; variação do ângulo 2 θ do 2°/minuto, constante de tempo 10 segundos, nas escalas de 400 e 1.000 cps. Nas análises termodiferenciais, o derivatógrafo foi calibrado para sensibilidade 1/5TA, velocidade de aquecimento de 5,1°C/minuto em atmosfera normal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mecanismo de alteração dos minerais

As subfrações da argila submetidas ao intemperismo artificial mostraram uma liberação inicial acentuada de silício para a solução (> 1.100 ppm), enquanto a de potássio foi em torno de 50ppm e, de alumínio e magnésio, 10ppm. Os dados da fração 0,5-2,0 μ do horizonte B22 do solo estudado ilustram a liberação desses cátions pelo intemperismo ácido (Figura 1).

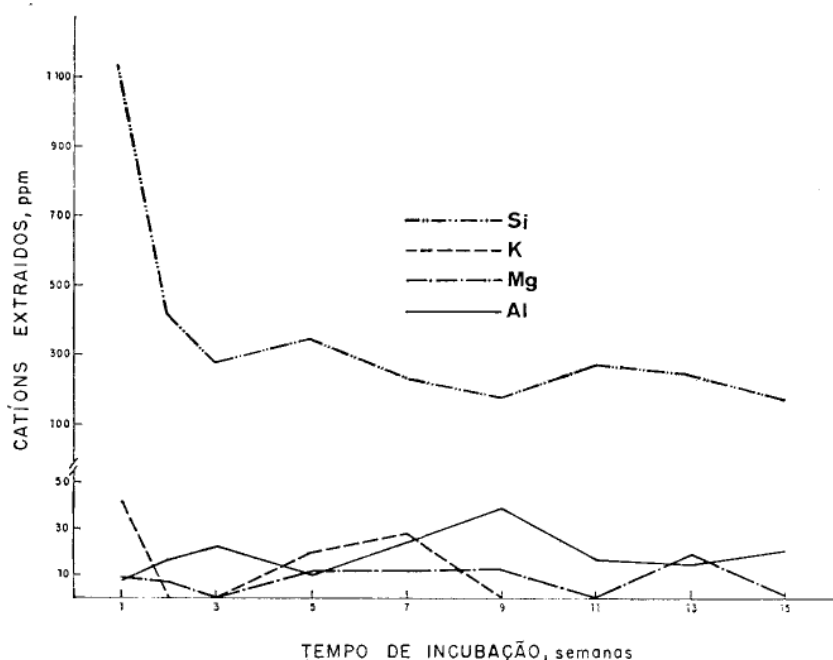


Figura 1. Liberação de silício, potássio, magnésio e alumínio com o tempo, das frações 0,5-2,0 μ do horizonte B22 submetida à incubação ácida (pH do sistema entre 3 e 4).

O teor inicial do silício na solução é mais elevado que os de potássio e magnésio, devido à pequena proporção de K e Mg nos minerais da amostra. O baixo nível de alumínio em relação ao silício deve estar associado à baixa solubilidade de Al nas condições experimentais. Provavelmente, o alumínio, assim que é liberado da estrutura dos minerais, precipita na sua superfície, formando uma camada cada vez mais espessa, protegendo-os das alterações. O decréscimo gradual dos teores de magnésio, potássio e silício na solução, durante as três primeiras semanas (Figura 1), sugere a formação dessa camada, que dificulta difusão dos íons para a solução. Por outro lado, levando-se em consideração que no mesmo período houve um incremento de alumínio na solução (Figura 1), acredita-se que, na camada inicialmente formada, o alumínio esteja numa forma mais solúvel que aquela dos minerais que se estão alterando.

O quadro 1 mostra que todas as frações incubadas, sobretudo aquelas formadas por partículas de maior diâmetro ($0,5-2,0\mu$ e $0,2-2,0\mu$, respectivamente, dos horizontes B22 e Ap), apresentaram teores de alumínio amorfo após 52 dias de incubação ácida, em torno de 1.900 ppm. Levando-se em consideração que todas as amostras sofreram remoção de amorfos antes da incubação e que, aos 52 dias (\cong 7 semanas), a figura 1 mostrou uma liberação de cátions semelhante àquela das três primeiras semanas, acredita-se ser o alumínio amorfo o principal componente da camada inicialmente formada sobre os minerais que se estão alterando.

No período compreendido entre a terceira e a quinta semana de incubação ácida (Figura 1), este quadro se inverte, ou seja, a taxa de liberação do alumínio cai, enquanto a do silício, do potássio e do magnésio aumentam, embora não alcançando os teores iniciais. A inversão sugere que o alumínio amorfo depositado inicialmente nas superfícies dos minerais, cristalizou-se sob forma de mineral aluminoso, menos solúvel e efetivo na proteção dos minerais. Se assim não fosse, não haveria explicação para a defasagem observada no quadro 1, entre o incremento do alumínio da solução nos períodos de 52 e 105 dias de incubação ácida (\cong 150 \rightarrow 260 ppm) e a retração do alumínio amorfo ($>$ 1.890 \rightarrow 310 ppm) ocorrida simultaneamente. Levando-se em consideração que nesta etapa houve cristalização e que, no sistema, predominam os cátions alumínio e silício, poderia estar ocorrendo neoformação de gibbsita e/ou caulinita.

Segundo a escala de estabilidade dos minerais proposta por Jackson & Sherman (1953), a gibbsita é o mineral mais estável presente na amostra, enquanto Wollast (1961) condiciona a formação preferencial de gibbsita ou caulinita ao teor de silício mantido na solução.

No solo estudado, as análises quantitativas de gibbsita mostraram ligeira tendência à neoformação desse mineral após 52 dias de incubação ácida, que não se repetiu com o passar do tempo (105 dias de incubação ácida) (Figura 2). Parece ter havido, aqui, um incremento de gibbsita mais pelo deslocamento do equilíbrio provocado pela lixiviação artificial dos cátions (pre-

Quadro 1. Liberação de silício, alumínio, magnésio e potássio pelos minerais durante a incubação

Tratamento (1)	Si		Al		Mg		K	
	Solubilizado	Amorfo	Solubilizado	Amorfo	Solubilizado	Amorfo	Solubilizado	Amorfo
Fração 0,5 - 2,0μ (horizonte B22)								
H ₂ O (52d)	1.780	440	50	650	110	70	100	60
H ⁺ (52d)	2.440	370	30	1.870	tr	30	40	80
H ⁺ (105d)	3.340	280	120	110	tr	tr	40	50
Fração 0,2 - 2,0μ (horizonte Ap)								
H ₂ O (52d)	1.650	100	20	1.210	150	100	60	70
H ⁺ (52d)	1.870	170	150	1.890	20	30	50	110
H ⁺ (105d)	2.570	630	260	310	20	10	50	40
Fração < 0,2μ (horizonte Ap)								
H ₂ O (52d)	1.490	600	20	2.410	10	40	50	60
H ⁺ (52d)	2.110	530	170	410	tr	10	40	260
H ⁺ (105d)	2.940	590	410	360	tr	tr	40	50

(1) H₂O (52d): tratamento em H₂O por 52 dias; H⁺ (52d): tratamento ácido por 52 dias; H⁺ (105d): tratamento ácido por 105 dias.

sença de resina trocadora de cátions), do que neoformação preferencial de gibbsita. Neste caso, a gibbsita na incubação ácida parece ser um mineral metaestável, comportamento que estaria de acordo com a teoria de Wollast (1961) e os diagramas de estabilidade de Kittrick (1969).

A incubação em água, se comparada com a incubação ácida no mesmo período de tempo (Quadro 1), mostra dessilicatação e formação de alumínio amorfo menos intensa, indicando uma alteração mais lenta. Por outro lado, como nesse tratamento não houve remoção tão acentuada dos cátions da solução (ausência de resina trocadora), o teor de silício do meio durante todo o processo se manteve mais alto e, conseqüentemente, houve agradação da camada amorfa e da gibbsita presente (Figura 2), o que concorda com a teoria de Wollast (1961) e com os diagramas de estabilidade desenvolvidos por Kittrick (1969). Nesse caso, mais uma vez a gibbsita portou-se como mineral metaestável, cujo teor é mantido pelo nível de silício da solução.

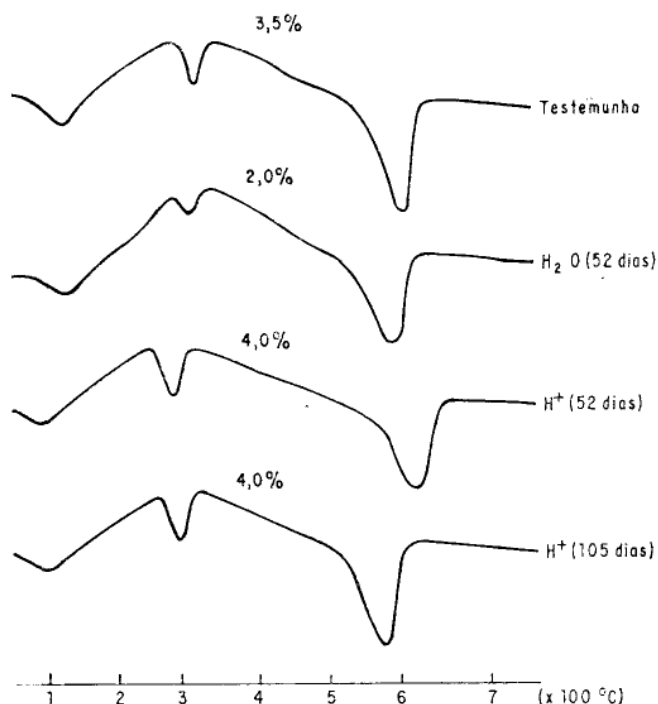


Figura 2. Derivatogramas da fração 0,2-2,0 μ do horizonte Ap, antes e depois da incubação. As percentagens indicam os teores de gibbsita.

Seqüência de intemperismo

A primeira etapa da seqüência de intemperismo, proposta por Möller & Klamt (1982), mica \rightarrow vermiculita cloritizada, foi observada pela comparação dos difratogramas da fração 0,5-2,0 μ do horizonte B22, que contém o maior teor de mica, antes e depois dos diversos tratamentos. Neles, a difração de 10,16Å da mica, intensa na testemunha, foi sensivelmente reduzida após os tratamentos, enquanto a difração de 14,25Å foi alargada (Figura 3a).

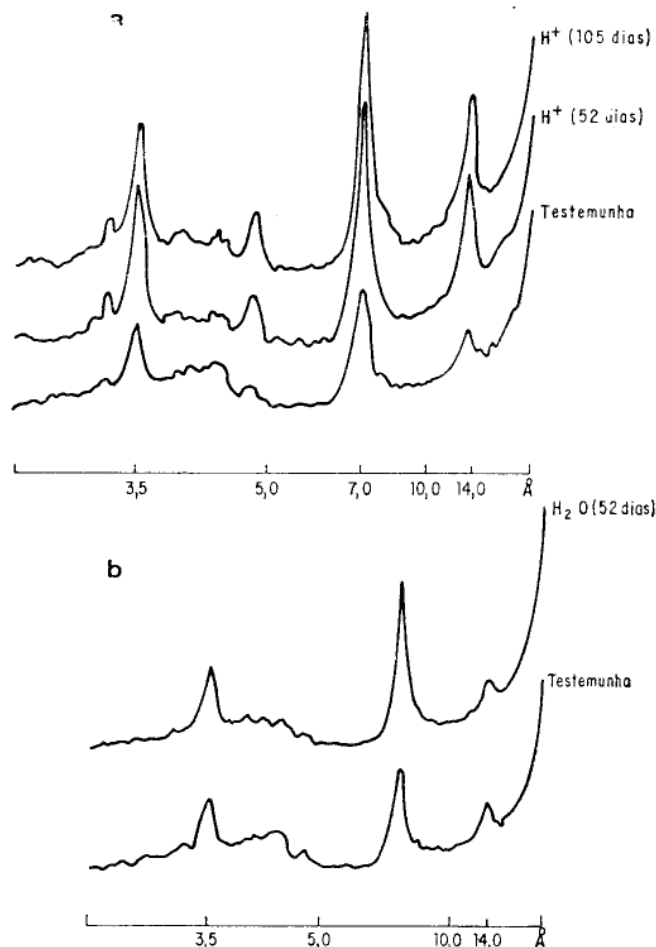


Figura 3. Difratogramas de raios X antes e depois das incubações ácida e em água: a) fração 0,5-2,0 μ do horizonte Ap saturada com magnésio; b) fração 0,2-2,0 μ do horizonte Ap saturada com potássio.

A liberação de potássio e magnésio que ocorre nesta etapa (Millot, 1970, e Kittrick, 1973) foi evidenciada pela diminuição da liberação de tais bases com a redução do teor de mica nas frações intemperizadas (0,5-2,0 μ > 0,2-2,0 μ > que < 0,2 μ respectivamente dos horizontes B22 e Ap) no intemperismo em água onde a interferência da camada alterada parece ser menor (Quadro 1).

A transformação mica \rightarrow vermiculita cloritizada deve ter ocorrido através da vermiculita que não foi evidenciada, provavelmente devido a sua instabilidade em meio ácido (Kittrick, 1973) e a sua rápida cloritização (Carstea, 1967).

A degradação da vermiculita cloritizada foi observada nos difratogramas da fração 0,2-2,0 μ do horizonte Ap (Figura 3b), que contém pouca mica e grande quantidade de vermiculita cloritizada, pelo efeito dos tratamentos na colapso do mineral saturado com potássio. Neles, as amostras tratadas por 52 dias apresentam uma série de picos difusos entre 9,54Å e 11,15Å, enquanto a testemunha e aquela tratada por 105 dias só mostram uma difração em 14,05Å. Como o teor de mica da testemunha não justifica uma

cloritização parcial, os picos acima citados devem estar associados à degradação da vermiculita cloritizada. Assim, a vermiculita cloritizada menos desenvolvida presente na testemunha, aos 52 dias, está parcialmente degradada e, aos 105 dias, completamente degradada. Esses dados foram confirmados pelos difratogramas das amostras aquecidas gradualmente (Dixon & Jackson, 1962).

Na fração 0,2-2,0 μ onde a vermiculita cloritizada está-se degradando e os dados químicos analisados anteriormente indicam que houve cristalização, os difratogramas da figura 4a confirmam a neoformação da gibbsita e/ou caulinita: comparando-se os difratogramas das amostras tratadas no intemperismo ácido com a testemunha, observa-se que, apesar da intensificação de todas as difrações devido às condições analíticas, como a orientação de lâmina, quantidade de material etc., a difração de 4,82A foi a que mais intensificou, indicando cristalização da gibbsita.

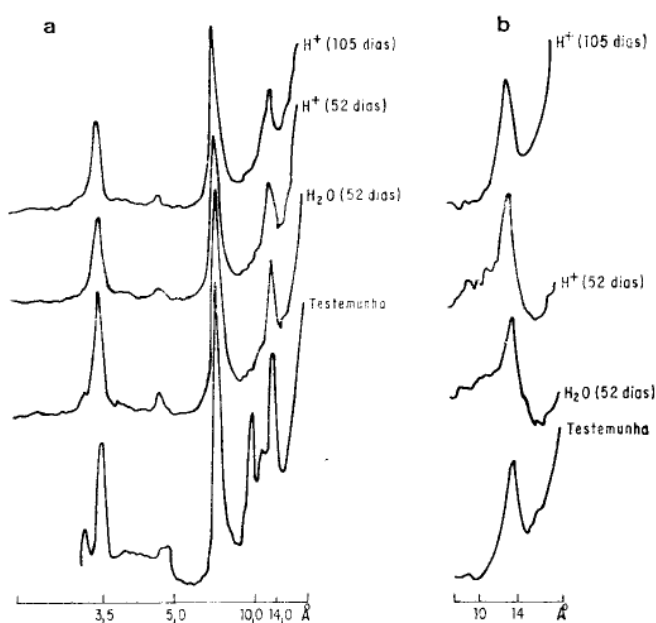


Figura 4. Difratogramas de raios X da fração 0,2 - 2,0 μ do horizonte Ap saturada com magnésio: a) antes e depois das incubações ácidas; b) antes e depois da incubação em água.

Já a comparação da testemunha com a amostra tratada com água (Figura 4b) revela a intensificação da difração da caulinita (7,14A) e a redução da difração de 4,82A, que não é acompanhada pela difração de primeira ordem da vermiculita cloritizada (14,05A), o que indica ser a gibbsita responsável por esta modificação.

Pelo que foi visto até aqui, a gibbsita se forma pela cristalização da camada aluminosa amorfa quando o teor de silício da solução está baixo. Mas há, ainda, a possibilidade de tal fenômeno ocorrer devido à dessilicatação da caulinita presente em todas as frações estudadas.

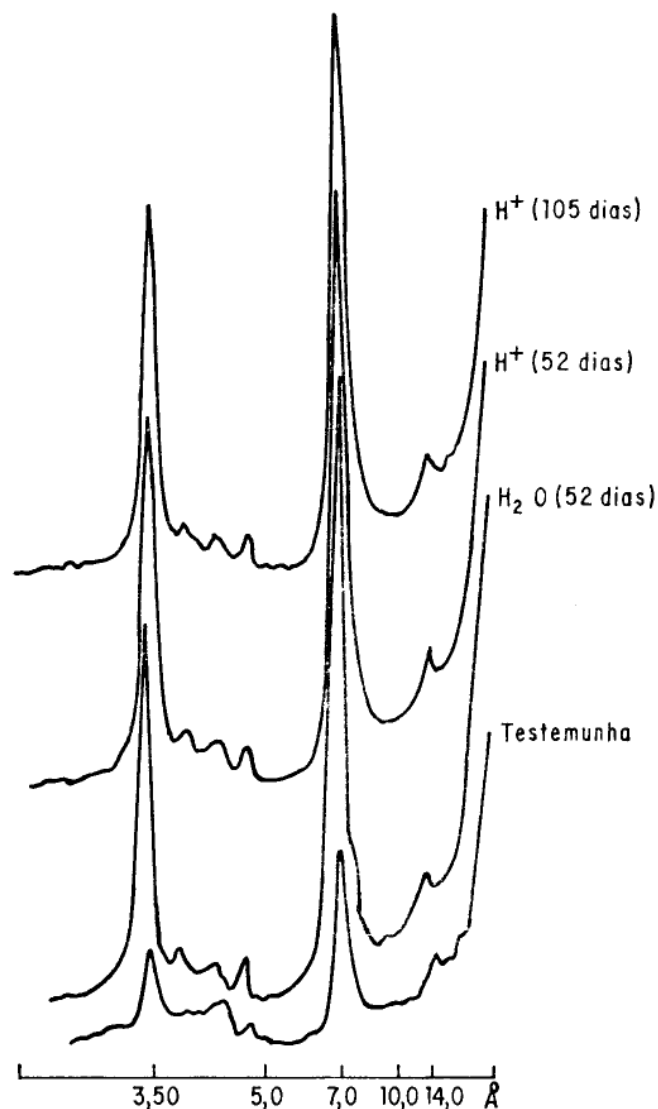


Figura 5. Difratogramas de raios X na fração < 0,2 μ do horizonte Ap saturada com magnésio, antes e depois das incubações em água e ácidas.

Os difratogramas da fração <0,2 μ do horizonte superficial que contém menor quantidade de contaminantes na caulinita (Figura 5), submetidos aos tratamentos de intemperismo, quando comparados à testemunha, mostraram grande intensificação da difração da caulinita (7,14A) em comparação com as difrações dos minerais 2:1 (14,05A) e da gibbsita (4,82A). Nesta fração, portanto, a caulinita também não se degradou significativamente, parecendo ter havido neoformação, o que indica ser a caulinita o mineral mais estável do sistema.

LITERATURA CITADA

- BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisas Agrônomicas. Divisão de Pesquisa Pedológica. Levantamento e reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul. Recife, 1973. 431p.

- CARSTEA, D. D. Formation and stability of Al, Fe and Mg interlayers in montmorillonite and vermiculite. Tese de doutoramento. Oregon State University, 1967. 117f.
- DIXON, J. B. & JACKSON, M. L. Properties of inter-gradient chlorite-expansile layer silicates of soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26:358-362, 1962.
- EUA. Soil taxonomy, a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Washington, D.C. USDA, 1975. (Agriculture Handbook, 436)
- JACKSON, M. L. Soil chemical analysis; advanced course. Madison, University of Wisconsin, Department of Soils, 1956.
- JACKSON, M. L. & SHERMAN, G. D. Chemical weathering of minerals in soils. 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.
- MILLOT, G. Geology of clays. Paris, Maison, 1970. 425p.
- MÖLLER, R. & KLAMT, E. Identificação e gênese de argilominerais em Latossolo Roxo de Santo Angelo (RS). R. bras. Ci. Solo 6:61-66, 1982.
- TANNER, G. B. & JACKSON, M. L. Normographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal aceleration. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 12:60-5, 1947.
- WATANABE, Y. & SUGÔ, S. An application of simultaneous differential thermal analysis and thermogravimetry to quantitative estimation of kaolin mineral and gibbsite in soils. Tokio, National Institute of Agricultural Sciences, 1975. 5p.
- WOLLAST, R. Aspect chimique du mode de formation des bauxites dans le Bas-Congo. B. Acad. Roy. Sc. Outre-Mer, 61:392-468, 1961.