

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

INTERESTRATIFICADO CAULINITA-ESMECTITA EM UM ARGISSOLO DESENVOLVIDO A PARTIR DE ROCHA SEDIMENTAR DO SUL DO BRASIL⁽¹⁾

Edson Campanhola Bortoluzzi⁽²⁾, Miguel Pernes⁽³⁾ & Daniel Tessier⁽³⁾

RESUMO

Caulinita é um argilomineral comumente encontrado nas frações finas de solos tropicais e subtropicais do Sul do Brasil. Em difratometria de raios X, sua presença é verificada pelo pico correspondente à distância *001* de $d = 0,715$ nm. Contudo, em alguns solos pode-se observar pico superior a $d = 0,720$ nm, correspondendo a uma haloisita ou a um interestratificado caulinita-esmectita (C-E). A avaliação dessa hipótese e posterior discussão sobre a gênese do solo constituiu o objetivo deste trabalho. Amostras de rocha e dos horizontes A₁, A₂, E e Bt de um Argissolo Vermelho-Amarelo sob vegetação pioneira foram coletadas no campus da Universidade Federal de Santa Maria. A fração argila foi extraída por sedimentação, saturada com Ca²⁺ e submetida à difratometria de raios X nas seguintes condições: normal, à temperatura ambiente (N); depois de saturada com etilenoglicol (EG); depois de aquecida a 300 e 550 °C; e depois da solvatação com formamida. Os difratogramas de raios X (DRX) brutos foram submetidos à modelagem matemática na região entre 11 e 15 ° de 2 θ , com auxílio do programa DecomRX. Os DRX indicaram a presença de dois picos: um estreito e intenso a $d = 0,717$ nm, atribuído à caulinita; e outro mais largo e menos intenso a $d = 0,720$ nm. Este último foi sensível à solvatação com etilenoglicol, deslocando-se a $d = 0,730$ nm, e, depois de aquecido a 300 °C, retornando a $d = 0,720$ nm. Esse comportamento é típico de entrecamadas expansíveis. Em face disso, atribuiu-se a existência de interestratificado caulinita-esmectita, visto que a presença de haloisita não foi confirmada pelo teste com formamida. Em DRX modelado, confirmou-se a presença

⁽¹⁾ Recebido para publicação em outubro de 2006 e aprovado em julho de 2007.

⁽²⁾ Professor-Pesquisador Adjunto I da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Passo Fundo – UPF. Caixa Postal 611, CEP 99001-970 Passo Fundo (RS). E-mail: edsonb@upf.br

⁽³⁾ Encarregado de Pesquisa e Doutor Pesquisador, INRA/PESSAC Physico-chimie et Ecotoxicologie des Sols d'Agrosystèmes Contaminés, Route de Saint Cyr, Versailles, France. E-mail: tessier@versailles.inra.fr

de interestratificado caulinita-esmectita, na proporção de 0,8–0,9 de caulinita e 0,1–0,2 de camadas de esmectitas. Ademais, a C-E representa cerca de 90 % e a caulinita em torno de 10 % do pico a $d = 0,720$ nm. A presença de C-E foi também observada na rocha, indicando que ela é proveniente de herança do material de origem. A mineralogia deste solo indica estágio intermediário entre argilominerais de estrutura do tipo 2:1 e 1:1 no processo de intemperismo.

Termos de indexação: intemperização, difração de raios X, horizonte Bt.

SUMMARY: *INTERLAYERED KAOLINITE-SMECTITE MINERALS IN AN ACRISOL DEVELOPED FROM SANDSTONE PARENT MATERIAL IN SOUTHERN BRAZIL*

Kaolinite is commonly found in fine fractions of tropical and subtropical Brazilian soils. Kaolinite can be verified by an X-ray diffractogram, made of a series of 00l peaks, at the distance of 0.715 nm. However, in some soils, major peaks can be found at about $d = 0.720$ nm, indicating halloysite or kaolinite-smectite (K-S) interstratified minerals. The objectives of this study were to verify this hypothesis and subsequently discuss soil genesis. Parent material and soil samples from the horizons A₁, A₂, E and Bt were collected in a Red Yellow Acrisol, covered by native vegetation, on the Campus of the Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brazil. The clay fraction was separated by sedimentation, Ca²⁺ saturated and X-ray diffracted after the following treatments: control, air drying, (N); ethylene-glycol saturation (EG); heating to 300 and 550 °C; and, after formamide saturation. The raw X-ray diffractograms (XRD) were modeled between 11 and 15 degrees 2θ (using DecomRX). Two peaks were found in the XRD around this region. The first peak was sharp and intense at $d = 0.717$ nm, corresponding to kaolinite; the second, broader and less intense, was observed at $d = 0.720$ nm. The peak at $d = 0.720$ nm was sensitive to EG treatment; it varied from $d = 0.720$ nm to $d = 0.730$ nm and returned to about $d = 0.720$ nm after heating to 300 °C. This behaviour is typical of expansive layers. The presence of interstratified K-S minerals was inferred since halloysite clay was not identified by the formamide test. The XRD were analyzed and indicated interstratified K-S mineral at a proportion of 0.8–0.9 kaolinite layers and 0.1–0.2 smectite layers. Furthermore, the K-S covered about 90 % and kaolinite alone 10 % of the modelled peak, at $d = 0.720$ nm. K-S was also found in the bedrock, indicating that K-S was inherited from the parent material. The soil mineralogy indicates an intermediate weathering stage of the clay minerals with a 2:1 and 1:1 structure in the weathering process of this soil.

Index terms: weathering, XRD analysis, Bt horizon.

INTRODUÇÃO

A presença de caulinita é relatada com frequência em amostras de solos de várias partes do mundo, inclusive em solos do Sul do Brasil e sob diferentes condições edáficas. A caulinita tem sido verificada na fração argila de solos formados a partir de diferentes materiais e eras geológicas (Jeans et al., 2001). Esse argilomineral é tido como predominante em frações finas de solos equatoriais e tropicais da Tailândia (Dur et al., 2005) e do Brasil (Lacerda et al., 2001), assim como em solos subtropicais do Brasil (Almeida et al., 2000; Inda Junior, 2002). Em alguns solos subtropicais, a presença de vermiculita aluminizada pode também ser equivalente à da caulinita (Ker & Resende, 1990).

A identificação e a quantificação de caulinita são realizadas por meio da difração de raios X e por análise térmica diferencial. Em difratogramas de raios X (DRX), a distância basal referente ao plano 00l, de uma caulinita de referência, é de $d = 0,715$ nm (Brindley & Brown, 1980). Contudo, distâncias basais variando entre $d = 0,720$ nm e $d = 0,750$ nm podem ser encontradas. Elas são frequentemente associadas à caulinita, visto que as partículas desta podem apresentar espessuras variadas conforme o número de planos ordenados sobrepostos, o que pode alterar levemente a posição do pico de referência (Moore & Reynolds, 1997). No entanto, o mais provável é que deslocamentos na distância basal devam-se à presença de haloisita ou de interestratificados 2:1 e caulinita.

A haloisita pode estar presente em solos vulcânicos, pouco intemperizados e apresentar em DRX um pico próximo a $d = 0,720$ nm, quando desidratada, e a $d = 1,0$ nm, quando ainda hidratada. Sua identificação é possível por meio de testes específicos de comportamento, que são baseados na desidratação e hidratação da haloisita. O aquecimento a 200 °C permite o fechamento das entrecamadas a $d = 0,720$ nm, devido à perda de moléculas de água da haloisita. Já a expansão das entrecamadas somente é possível com o uso de formamida (Churchman et al., 1984). Nessa situação, a molécula de formamida é capaz de quebrar as pontes de H que ligam os oxigênios basais das camadas tetraédricas com as hidroxilas dos octaedros, expandindo assim as entrecamadas, variando a distância basal de $d = 0,720$ nm a $d = 1,0$ nm.

Minerais interestratificados são caracterizados por apresentarem seqüências de camadas, no plano $00l$, com estrutura diferenciada (Moore & Reynolds, 1997). Assim, pode-se observar, por exemplo, na mesma partícula a presença de entrecamadas com e sem K, caracterizando argilominerais interestratificados ilita-vermiculita (Velde & Peck, 2002). De forma similar, partículas cuja estrutura é composta de camadas do tipo 1:1 e 2:1 expansível são normalmente associadas aos interestratificados caulinita-esmectita (Moore & Reynolds, 1997; Rigui et al., 1999).

Estudos que visam identificar argilominerais interestratificados são de difícil realização. A aplicação de modelos matemáticos por meio de programas de computadores, como o Newmod e o DecomRX, que ajustam curvas nos difratogramas de raios X, têm sido utilizados a fim de identificar argilominerais com distâncias basais muito próximas. Essa estratégia de estudo, também, permite determinar a estrutura das argilas e a proporção das camadas em argilominerais interestratificados (Inoue et al., 1989; Lanson, 1997). Estudos realizados nesse sentido permitiram melhor entendimento da evolução mineralógica de argilominerais em solos (Pernes-Debuyser et al., 2003; Bortoluzzi et al., 2005).

A intensa intemperização da rocha em ambientes favoráveis, passando do saprolito ao solo, ocasiona transformações de ordem mineralógica. Minerais primários, como feldspatos e micas, podem sofrer alterações, primeiramente formando argilas, como as esmectitas, vermiculitas e caulinita, e estes, por sua vez, podem ser transformados em óxidos como consequência de forte perda de Si (Pedro, 1979). O processo de evolução ou transformação mineralógica pode não ser completo, permitindo a existência de minerais intermediários ou interestratificados, coexistindo na mesma partícula entrecamadas expansíveis e não-expansíveis (Wilson, 1999). Lacerda et al. (2001), estudando solos de Minas Gerais, observaram a presença concomitante de vermiculita com hidróxi-Al entrecamada, além de caulinita e gibbsita. No mesmo sentido, Bhattacharyya et al. (2000), ao estudarem solos da Índia, verificaram a

formação de gibbsita mesmo em presença de minerais do tipo 2:1. Estes autores evidenciaram a coexistência de argilominerais no solo com características termodinâmicas diferentes, propondo, em função disso, um modelo alternativo de evolução dos óxidos em solos tropicais.

Desse modo, o presente estudo teve por objetivos avaliar a presença de argilominerais interestratificados na banda de distância basal próxima a $d = 0,70$ nm e inferir o estágio de intemperização de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abruptico do Sul do Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

Localização do sítio e caracterização do solo

Amostras de solo dos horizontes A_1 , A_2 , E e Bt de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abruptico (Embrapa, 2006) e do material de origem (FR5) foram coletadas em 2002, na área do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria. O local de coleta situa-se sob coordenadas geográficas de $29^{\circ} 41' 52''$ sul e $53^{\circ} 48' 42''$ oeste nas cotas altimétricas superiores de um relevo ondulado, porém com declive inferior a 1 %. Essa área não é cultivada desde os anos 70, estando atualmente coberta com vegetação espontânea, com espécies arbóreas nativas e pioneiras. O clima da região é Cfa, segundo a classificação de Köppen, com precipitação pluvial média anual de 1.769 mm e temperatura média anual de $19,2$ °C. O solo apresenta textura franco-arenosa/argila, com transição abruptica entre os horizontes E e Bt. O material de origem é um substrato sedimentar de arenito chamado de Formação Santa Maria.

Análises químicas

Os cátions trocáveis foram determinados segundo a Comissão de Fertilidade do Solo do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (CFSRS/SC, 1994). A capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_p) foi determinada pela soma dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Al^{3+} ; e a CTC a pH 7 (CTC_7), pela soma de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e $H + Al$, sendo a última propriedade estimada pelo pH SMP. O carbono orgânico total (COT) foi determinado por combustão a seco, com um analisador elementar de CHN. O pH foi determinado por potenciometria. A granulometria do solo foi determinada por pesagens após peneiramento da fração areia e sedimentação e pipetagem da fração argila; a fração silte foi obtida por diferença das frações anteriores (Embrapa, 1997) (Quadro 1).

Análises mineralógicas

Para análise mineralógica, partiu-se da fração menor que 2 mm da terra fina seca ao ar (TFSA), na qual foi destruída a matéria orgânica das amostras,

Quadro 1. Atributos químicos e físicos de horizontes do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abrupto

| Amostra | Prof. | Granulometria | | | COT ⁽¹⁾ | pH H ₂ O | Cátion trocável | | | | CTC _E | CTC _{pH 7} | Atividade da argila |
|----------------|-----------|--------------------|-------|-------|--------------------|------------------------|------------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|---------------------|------------------------|
| | | Argila | Silte | Areia | | | Al ³⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | K ⁺ | | | |
| | m | g kg ⁻¹ | | | mg g ⁻¹ | | cmol. kg ⁻¹ | | | | | | |
| A ₁ | 0–0,24 | 118 | 206 | 676 | 9,8 | 4,66 | 0,39 | 1,67 | 0,59 | 0,08 | 3,05 | 4,55 | 38,56 |
| A ₂ | 0,24–0,62 | 128 | 230 | 642 | 6,97 | 4,42 | 1,15 | 0,50 | 0,40 | 0,02 | 2,40 | 3,50 | 27,34 |
| E | 0,62–1,0 | 95 | 374 | 531 | 3,01 | 4,59 | 0,56 | 0,39 | 0,14 | 0,02 | 1,30 | 2,60 | 27,36 |
| Bt | 1,0+ | 420 | 172 | 408 | 5,27 | 4,64 | 1,52 | 2,70 | 1,26 | 0,04 | 6,80 | 9,10 | 21,67 |
| FR5 | ~2,5 | 54 | 78 | 864 | – ⁽²⁾ | – | 2,54 | 2,71 | 1,51 | 0,14 | 8,00 | 8,30 | – |

⁽¹⁾ COT: carbono orgânico total. ⁽²⁾ –: valor não-determinado.

por queima com a adição de H₂O₂. Posteriormente, procedeu-se à dispersão das amostras de TFSA, mediante agitação mecânica em presença de dispersante químico (NaOH 10 %). A separação granulométrica das frações (2–5 µm, menor que 2 µm e menor que 0,2 µm) foi realizada por tamisagem e sedimentação com provetas e centrifugações, seguindo o método proposto por Robert & Tessier (1974). A fração argila foi saturada com CaCl₂ e submetida a sucessivas lavagens, para eliminação do excesso de Cl⁻.

A preparação das amostras consistiu na deposição de uma suspensão de partículas das frações menor que 0,2 µm, menor que 2 µm e entre 2 e 5 µm, sobre lâminas de vidro - depósito orientado, as quais foram secas ao ar. Amostras da fração argila também foram preparadas na forma hidratada - pasta orientada. As lâminas com as amostras foram submetidas aos seguintes tratamentos: (i) secas em condição normal de temperatura, a 25 °C (N); nessas amostras, foram obtidos DRX com amplitude angular de 2 ° a 35 ° de 2 θ; (ii) saturadas com etilenoglicol (EG); (iii) aquecidas a 300 e 550 °C. Nas amostras dos tratamentos ii e iii foram obtidos DRX com amplitude angular entre 2 ° e 16 ° de 2 θ. A identificação dos minerais seguiu a ocorrência de três ordens do plano 001 (Brindley & Brown, 1980). Foram, também, preparadas amostras da fração argila do horizonte Bt sob a forma de pasta orientada, as quais foram submetidas aos DRX entre os ângulos de 2 ° e 16 ° de 2 θ, antes e uma hora após solvatação com formamida (ASF). Objetivou-se com esse tratamento deslocar o pico das haloisitas desidratadas, caso presentes, de d = 0,720 nm a 1,0 nm (Churchman et al., 1984). Utilizou-se para as análises de difração de raios X um difratômetro de reflexão, modelo Siemens D5000, equipado com um monocromador, operado com radiação Co-Kα a 40 kw de voltagem e uma corrente elétrica de 30 mA.

O argilomineral interestratificado do tipo caulinita-esmectita (C-E) foi diagnosticado; quando em DRX, foram verificados picos largos entre d = 0,720 nm e

0,750 nm. Esses picos também devem ser deslocados em direção aos pequenos ângulos, após solvatação com EG, o que denota expansão das entrecamadas, e se deslocar, em sentido inverso, depois de as amostras serem aquecidas a 300 °C, indicando o fechamento destas. O desaparecimento dos picos ao redor de d = 0,70 nm após aquecimento a 550 °C é uma confirmação da presença de caulinita nas partículas (Brindley & Brown, 1980). Uma estimativa da proporção de camadas de caulinita e de esmectita foi obtida em simulações feitas a partir do comportamento de argilas de referência, com o programa Newmod for Windows©, proposto por Reynolds Jr. & Reynolds (1996).

Uma análise semiquantitativa dos argilominerais foi realizada com auxílio do programa de computador DecomPRX. Os picos correspondentes ao plano 001 dos DRX brutos foram separados em fases elementares e representados por curvas dos tipos gaussiana e lorenciana, correspondentes a cada espécie mineral presente. Calculou-se, em seguida, a área correspondente a cada pico, conforme Lanson (1997).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se, no perfil de solo, a presença de horizontes eluvial e iluvial de argila, E e Bt, respectivamente (Quadro 1). Nos horizontes de superfície os teores de argila são inferiores a 15 %, enquanto no horizonte Bt chega a 45 %. Os valores da CTC_E, a qual é estimada sem a alteração do pH natural do solo, dos horizontes A₁, A₂ e E representam em torno de dois terços da CTC₇. Os horizontes do solo apresentam pH H₂O inferior a 4,66 (horizonte A₁), demonstrando que boa parte da CTC_E pode ser oriunda de cargas elétricas negativas permanentes, visto que o valor de pH é muito próximo ao ponto de carga zero das argilas (Charlet & Schlegel, 1999).

As observações mineralógicas que seguem foram feitas sobre todos os horizontes, sendo, porém, apresentados apenas os DRX dos horizontes A₁ e Bt (Figura 1). Nos DRX em condição normal (N) da fração menor que 2 µm, observam-se picos correspondentes aos argilominerais com distância basal de $d = 1,420$ nm, típicos de argilominerais com estruturas 2:1. É, também, verificada uma banda larga, com cerca de 2° de 2θ (entre os ângulos de 13° e 15° de 2θ), a qual corresponde, em seus extremos, às distâncias basais de $d = 0,715$ nm e $0,733$ nm. Em uma primeira análise, esta banda pode ser atribuída à caulinita.

Contudo, a largura dessa banda pode indicar a possibilidade de haver outros argilominerais, além da caulinita. Argilominerais, como a haloisita, podem

estar presentes, visto que, neste caso, ela possui distância basal, quando desidratada, de cerca de $d = 0,720$ nm, ligeiramente superior à da caulinita. Para atestar a presença ou não desse argilomineral, procedeu-se, sobre uma amostra, ao teste da formamida. Nesse teste, a formamida força a expansão das entrecamadas da haloisita (Churchman et al., 1984). A hidratação da haloisita provoca como resultado no DRX um deslocamento do pico de $d = 0,720$ nm a $1,0$ nm, além de intensificá-lo. Contudo, observou-se que esse comportamento não ocorreu nos DRX anteriormente e após a aplicação da formamida, indicando a ausência deste argilomineral (Figura 2). Herbillon et al. (1981) alertam para a possibilidade de uma interpretação equivocada quando testes específicos não são realizados para diferenciar argilominerais interestratificados do tipo caulinita-esmectita da haloisita.

Ainda na figura 1, no pico largo, entre os ângulos de 13° e 15° de 2θ , correspondentes às distâncias entre $d = 0,720$ nm e $0,730$ nm, dos DRX após EG, percebe-se ligeiro aumento da intensidade do pico $d = 0,733$ nm, denotando, provavelmente, deslocamento de parte do pico de $d = 0,720$ nm para $d = 0,733$ nm. Essa mudança de posição do pico pode ser novamente observada no DRX após aquecimento a 300°C . Nele, observa-se que parte do pico a $d = 0,733$ nm desloca-se em direção ao pico $d = 0,720$ nm. Esse comportamento, caracterizado pela sensibilidade desses picos aos tratamentos, indica a existência conjunta, ou seja, na mesma partícula, de entrecamadas expansíveis e não-expansíveis, em pelo menos uma parte dos argilominerais representados

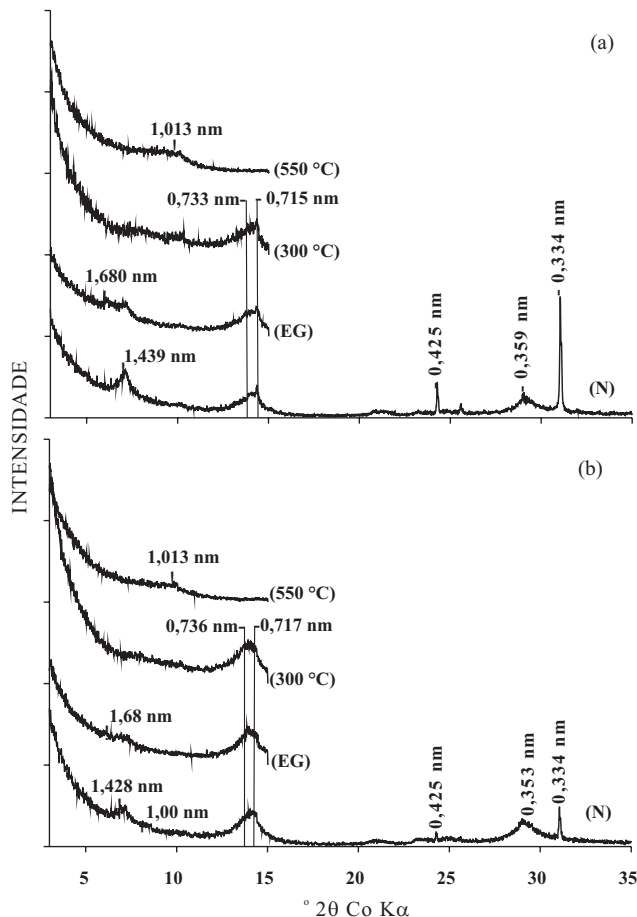


Figura 1. Difratogramas de raios X brutos, entre os ângulos 2° e 35° de 2θ , de uma amostra de argila em depósito orientado, oriunda dos horizontes A₁ (a) e Bt (b) de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abrupto subtraída a matéria orgânica e saturado com Ca^{2+} ; (N) DRX obtido sob condição normal de temperatura; EG, 300 e 550°C entre os ângulos 2° e 15° de 2θ , correspondendo aos picos 001 , obtidos depois da solvatação com etilenoglicol e depois do aquecimento a 300 e 550°C , respectivamente.

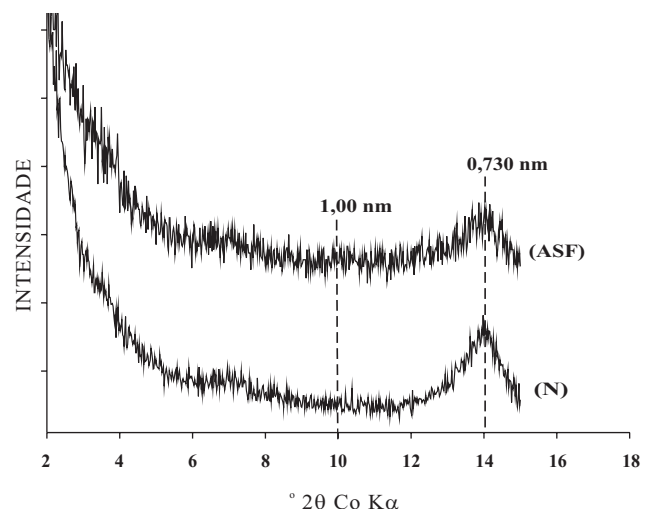


Figura 2. Difratogramas de raios X brutos, entre os ângulos 2° e 15° de 2θ de uma amostra de argila saturada com Ca^{2+} em pasta orientada, oriunda do horizonte Bt de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abrupto subtraída a matéria orgânica, em condição normal (N), e após solvatação com formamida (ASF).

por este pico. Logo, trata-se de um argilomineral interestratificado do tipo 2:1/1:1. Em razão de a posição do pico largo ser próxima ao domínio da caulinita, é possível que o argilomineral do tipo 1:1 acompanhante seja a caulinita, visto que, após o aquecimento a 550 °C, toda a banda a $d = 0,710\text{--}0,730$ nm desaparece – comportamento típico de uma caulinita que perde suas hidroxilas em alta temperatura (Brindley & Brown, 1980).

Ao se detalhar a banda composta pelos picos entre $d = 0,710$ nm e $d = 0,730$ nm (Figura 1), por meio da modelação de DRX brutos, entre os ângulos 11° e 16° de 2θ , com auxílio do programa de computador DecompRX (Lanson, 1997), obtêm-se os DRX modelados (Figura 3). Neles, foi possível confirmar que a banda larga a $d = 0,710\text{--}0,730$ nm pode ser decomposta em dois picos, correspondentes a duas fases minerais distintas.

Nos DRX dos horizontes A₁ e Bt (Figura 3), em condição normal (N), foram encontrados dois picos estreitos, com distância basal de $d = 0,715$ nm e $d = 0,717$ nm, respectivamente, ambos atribuídos à caulinita. Para os mesmos DRX, foram encontrados dois picos referentes às distâncias basais de $d = 0,733$ nm e $d = 0,737$ nm, respectivamente, correspondentes a um argilomineral interestratificado do tipo C-E (Figura 3). Para os picos a $d = 0,733$ nm e $d = 0,737$ nm, observa-se, após o tratamento com EG, deslocamento em direção aos pequenos ângulos do DRX, ou seja, às distâncias basais de $d = 0,738$ nm e $d = 0,742$ nm, respectivamente. Esse comportamento é possível devido à expansividade de algumas das entrecamadas da partícula e corrobora, além dos resultados de Wiewiora (1971), a hipótese levantada na interpretação dos DRX brutos. Tratando-se de entrecamadas sensíveis ao tratamento com EG e ao

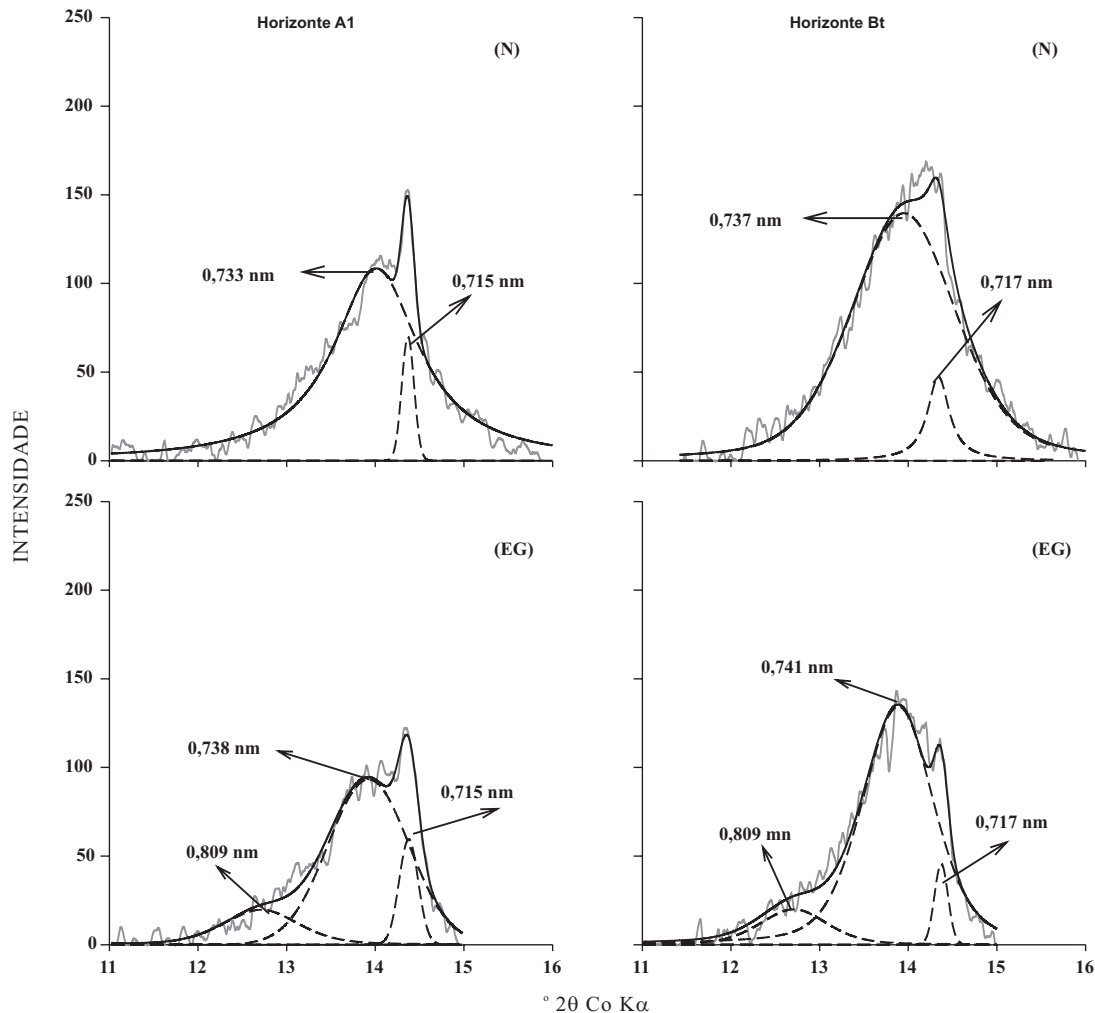


Figura 3. Difratomogramas de raios X entre os ângulos 11° e 16° 2θ , após modelagem matemática com DecompRX, obtidos sob condição normal (N) e após solvatação com etilenoglicol (EG) a partir de amostras da fração menor que 2 mm dos horizontes A₁ e Bt de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abrupto. A linha cheia clara (—) é a curva experimental do difratograma bruto; a linha cheia escura (—) é a curva ajustada pelo DecompRX; e a linha pontilhada (-----) é a curva elementar de cada fase mineral.

aquecimento a 300 °C (Figura 1), é possível que seja uma esmectita, visto que o comportamento é típico de um argilomineral de baixa carga elétrica permanente. Atribui-se, então, à fase expansiva um argilomineral do tipo esmectítico, caracterizando dessa maneira um interestratificado do tipo caulinita-esmectita (C-E). Já os picos $d = 0,715$ nm e $d = 0,717$ nm dos DRX dos horizontes A_1 e Bt são referentes à caulinita, visto que estes se mostraram indiferentes ao tratamento com EG e a aquecimentos leves a 300 °C, porém desapareceram a 550 °C.

Esses resultados estão de acordo com os de Wiewiora (1971), que encontrou argilominerais interestratificados do tipo C-E com pico 001 de $d = 0,730$ nm. Herbillon et al. (1981), estudando solos intermediários em uma pedossequência na África, também encontraram C-E caracterizada por picos a $d = 0,737$ nm em condição normal. Entretanto, no estudo não houve variação da posição do pico após tratamento com EG – ao contrário do observado no presente estudo. Isso pode ser explicado, segundo os mesmos autores, pela também presença de hidróxi-Al entrecamadas em esmectitas, impedindo a expansão das entrecamadas. Wada & Kakuto (1983) e Yerima et al. (1985) também encontraram picos largos entre $d = 0,740$ nm e $d = 0,750$ nm, atribuindo à presença de interestratificados do tipo C-E.

Os picos, nas condições normal e EG, variaram de $d = 0,004$ a $0,006$ nm (Quadro 2). A expansividade das entrecamadas nos interestratificados C-E pode ser observada em todas as amostras, porém com pequenas variações de intensidade. Embora a variação seja pequena, ela pode ser detectada com segurança pelo modelo matemático do programa DecomRX (Lanson & Besson, 1992). O significado dessa variação é que a proporção de camadas de esmectita é pequena em relação àquela de caulinita. Nesse sentido, espera-se que, quanto maior a proporção de entrecamadas

expansíveis de esmectita, maior seja a variação na distância basal em DRX em condição normal e EG.

Em uma simulação da proporção entre as camadas expansíveis de esmectita e não-expansíveis de caulinita com o programa Newmod (Reynolds Jr. & Reynolds, 1996), verificou-se que a proporção de esmectita está entre 10 e 20 % do total de camadas em uma partícula interestratificada de C-E. Wiewiora (1971) atribuiu uma proporção de 80–90 % de camadas caulínicas para um pico de 001 de $d = 0,730$ nm, o que concorda com os resultados obtidos neste estudo.

Ao calcular a superfície dos picos (produto da largura do pico à meia altura pela máxima intensidade do pico), têm-se os picos referentes a caulinita-esmectita, representando cerca de 91,5 e 93,3 %, respectivamente, para os horizontes A_1 e Bt (Figura 3). Entretanto, quanto aos picos referentes à caulinita, estes representam apenas 8,44 e 6,66 % para os mesmos horizontes. Isso demonstra que o argilomineral predominante na fase $d = 0,700$ nm da argila do solo é um interestratificado C-E.

O significado da presença de argilominerais interestratificados do tipo C-E para evolução dos solos é ainda bastante questionado (Herbillon et al., 1981; Wada & Kakuto, 1983; Corti et al., 1998). De acordo com vários autores, entre eles Wilson (1999), Rigui et al. (1999) e Herbillon et al. (1981), a presença desse argilomineral pode indicar um estágio intermediário de evolução entre os argilominerais do tipo 2:1 e 1:1. Essa evolução está representada pelo processo de alitização dos argilominerais do tipo 2:1 com perda de cátions, principalmente devido a dessilificação (Corti et al., 1998). A caulinita, em uma escala evolutiva, faz parte daqueles argilominerais mais estáveis em condições de intensa lixiviação de cátions – condições encontradas nos trópicos e subtropicais. A presença de argilominerais interestratificados C-E em um dado solo pode indicar, segundo Yerima et al. (1985) e Wada

Quadro 2. Comportamento das reflexões na máxima intensidade da fase $d = \sim 0,740$ nm, após modelagem matemática com DecomRX em condição normal (N) e após solvatação com etilenoglicol (EG). Amostras dos horizontes A_1 , A_2 , E e Bt e do material de origem de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abruptico

| Amostra | Tratamento em difratometria de raios X | | |
|---------|---|-------------------|------------------------------------|
| | Normal, N | Etilenoglicol, EG | Variação da posição N/EG, Δ |
| | Distância basal na máxima intensidade da reflexão, nm | | |
| A_1 | 0,733 | 0,738 | 0,005 |
| A_2 | 0,735 | 0,741 | 0,006 |
| E | 0,733 | 0,739 | 0,006 |
| Bt | 0,737 | 0,741 | 0,004 |
| FR5 | 0,742 | 0,747 | 0,005 |

& Kakuto (1983), um estado intermediário de intemperismo sofrido por ele. Contudo, sua presença pode também ser influenciada pela posição do perfil de solo na topossequência, pelo grau de drenagem, pela relação Si/Al e pelo teor de Fe livre (Herbillon et al., 1981; Rigui et al., 1999). Esses autores apresentam, por essa razão, a seguinte sequência teórica de alteração dos minerais nos solos com intemperização acelerada: esmectita → caulinita/esmectita → caulinita → óxidos.

A transformação de esmectita em caulinita, para Karathanasis & Hajek (1983), deve-se a processos combinados de dissolução-precipitação e reorganização estrutural. Isso porque, para que uma argila do tipo 2:1 evolua em estrutura 1:1, deve ocorrer dissolução de camadas tetraédricas, ou mesmo a cristalização de caulinita nas entrecamadas de esmectitas e posterior desfolhação (Rigui et al., 1999).

Na figura 4 é apresentado o DRX da rocha após modelagem, onde se verifica um pico a $d = 0,742$ nm em condição normal e $d = 0,747$ nm após EG. Com isso, estima-se que a presença de C-E no solo seja explicada pelo processo de herança em razão da presença do mineral no material parental. Esta interpretação é também corroborada por Corti et al. (1998) e Schultz et al. (1971), que, ao estudarem solos com C-E, verificaram ser um processo de herança do

material parental (rocha e saprolito) ao solo, o principal fator para existência de C-E no solo.

Embora pequenas em proporção, do ponto de vista agrônomo, as propriedades químicas associadas à esmectita são de grande importância. Nesse sentido, pode-se verificar contribuição da esmectita à CTC do solo, muitas vezes superior à da caulinita. É compreensível então que, para este solo, a CTC efetiva seja muito próxima, cerca de 2/3 da CTC a pH 7, apesar da condição de pH baixo. Ao observar a atividade da argila (Quadro 1), com exceção do horizonte Bt (CTC de ~ 22 cmol_c kg⁻¹ de argila), todos os outros possuem argila de atividade alta-Ta, isto é, com CTC superior a 27 cmol_c kg⁻¹ de argila, segundo Embrapa (2006). Apesar de o horizonte Bt ter argila de atividade baixa, a CTC ajustada para 100 % de argila apresenta valor elevado, o que corrobora a presença do interestratificado caulinita-esmectita. Nesse sentido, a presença de C-E deve ser considerada para estudos de fertilidade desse solo.

CONCLUSÕES

1. A detecção de interestratificado caulinita-esmectita é observada em difratometria de raios X pela sensibilidade do pico a $d = 0,720$ nm aos tratamentos com etilenoglicol e aquecimento a 300 °C.

2. O interestratificado caulinita-esmectita na fração argila do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abrupto é originado por herança do material parental e constitui-se no argilomineral predominante na fase $d = 0,720$ dos difratogramas de raios X.

3. A presença de interestratificados caulinita-esmectita indica um estágio intermediário no processo de intemperismo do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abrupto estudado.

AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece ao CNPq pela concessão de Bolsa de Doutorado Pleno no exterior, assim como ao laboratório PESSAC/INRA, pela viabilização instrumental.

LITERATURA CITADA

- ALMEIDA, J.A.; MAÇANEIRO, K.C. & KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do planalto de Lages (SC). R. Bras. Ci. Solo, 24:815-828, 2000.
- BHATTACHARYYA, T.; PAL, D.K. & SRIVASTAVA, P. Formation of gibbsite in the presence of 2:1 minerals: An example from Ultisols of Northeast India. Clay Miner., 35:827-840, 2000.

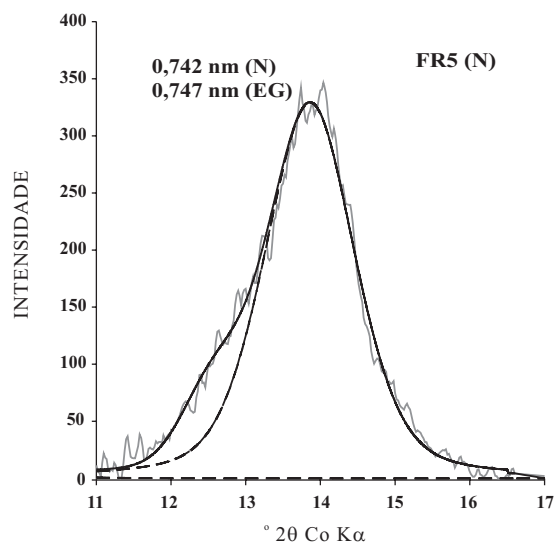


Figura 4. Difratogramas de raios X após modelagem matemática pelo programa de computador DecompXR, entre os ângulos 11° e 17° de 2 θ, obtidos sob condição normal a partir de amostras de rocha da fração menor que 2 μm saturada com Ca²⁺, Santa Maria-RS, 2007. A linha cheia clara (—) é a curva experimental do difratograma bruto; a linha cheia escura (—) é a curva ajustada pelo programa; e a linha pontilhada (- - - -) é a curva elementar de cada fase mineral

- BORTOLUZZI, E.C.; REINHEIMER, D.S.; KAMINSKI, J.; GATIBONI, L. & TESSIER, D. Alterações na mineralogia de um Argissolo do Rio Grande do Sul submetido à fertilização potássica. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:327-335, 2005.
- BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification. London, Mineralogical Society, 1980. 495p. (Monograph, 5)
- CHURCHMAN, G.J.; WHITTON, J.S.; CLARIDGE, G.G.C. & THENG B.K.G. Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 32:241-248, 1984.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO – CFSRS/SC. Recomendações de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 3.ed. Passo Fundo, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1994. 224p.
- CORTI, G.; SANJURJO, M.J.F. & UGOLINI, F.C. Randomly interstratified kaolinite-smectite from Galicia (NW Spain): A new procedure for determination. *Clays Clay Miner.*, 46:705-711, 1998.
- CHARLET, L. & SCHLEGEL, M.L. La capacité d'échange des sols. Structure et charges à l'interface eau/particule. *C. R. Acad. Agric. France*, 85:7-24, 1999.
- DUR, J.C.; WIRIYAKITNATEEKUL, W.; LESTURGEZ, G.; ELSASS, F.; PERNES, M.; HARTMANN, C. & TESSIER, D. Clay mineral dissolution following intensive cultivation in a tropical sandy soil. In: MANAGEMENT OF TROPICAL SANDY SOILS FOR SUSTAINABLE AGRICULTURE. Khon Kaen, Thailand, 2005. (Communication Orale)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise do solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.
- HERBILLON, A.J.; FRANKART, R. & VIELVOYE, L. An occurrence of interstratified kaolinite-smectite minerals in a Red-Black soil toposequence. *Clay Miner.*, 16:195-201, 1981.
- INDA JUNIOR, A.V. Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. 126p. (Tese de Doutorado)
- INOUE, A.; BOUCHET, A.; VELDE, B. & MEUNIER, A. Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals. *Clays Clay Miner.*, 37:227-234, 1989.
- JEANS, C.V.; MITCHELL, J.G.; FISHER, M.J.; WRAY, D.S. & HALL, I.R. Age, origin and climatic signal of English Mesozoic clays based on K/Ar signatures. *Clay Miner.*, 36:515-539, 2001.
- KARANTHANASIS, A.D. & HAJEK, B.F. Transformation of smectite to kaolinite in naturally acid soil systems: Structural and thermodynamic considerations. *Soil Sc. Soc. Am. J.*, 47:158-163, 1983.
- KER, J.C. & RESENDE, M. Caracterização química e mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, 14:215-225, 1990.
- LACERDA, M.P.C.; ANDRADE, H. & QUÉMÉNEUR, J.J.G. Transformações mineralógicas ao longo de perfis de alteração pedogenética na região de Lavras (MG). *R. Bras. Ci. Solo*, 25:799-809, 2001.
- LANSON, B. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): A convenient way to study clay minerals. *Clays Clay Miner.*, 45:132-146, 1997.
- LANSON, B. & BESSON, G. Characterization of the smectite and of smectite-to-illite transformation: Decomposition of X-ray patterns. *Clays Clay Miner.*, 40:40-52, 1992.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2 ed. Oxford, Oxford University Press, 1997. 396p.
- PÉDRO, G. Les conditions de formation des constituants secondaires. In: BONNEAU, M. & SOUCHIER, B., eds. *Pédologie: Constituants et propriétés du sol*. Paris, Masson, 1979. p.58-71.
- PERNES-DEBUYSER, A.; PERNES, M.; VELDE, B. & TESSIER, D. Soil mineralogy evolution in the INRA 42 plots experiment (Versailles, France). *Clays Clay Miner.*, 51:577-584, 2003.
- REYNOLDS Jr., R.C. & REYNOLDS, R.C. NEWMOD for windows[®]: The calculation on on-dimensional X-ray diffraction patterns of mixed-layered clay minerals. In: 8 Brook Road, Hanover, New Hampshire, 1996.
- RIGUI, D.; TERRIBILE, F. & PETIT, S. Pedogenic formation of kaolinite-smectite mixed layers in a toposequence developed from basaltic parent material in Sardinia (Italy). *Clays Clay Miner.*, 47:505-514, 1999.
- ROBERT, M. & TESSIER, D. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Ann. Agron.*, 25:859-882, 1974.
- SCHULTZ, L.G.; SHEPARD, A.O.; BLACKMON, P.D. & STARKEY, H.C. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan península, Mexico. *Clays Clay Miner.*, 19:137-150, 1971.
- VELDE, B. & PECK, T. Clay minerals changes in the Morrow experimental plots, University of Illinois. *Clays Clay Miner.*, 50:364-370, 2002.
- WADA, K. & KAKUTO, Y. Intergradient vermiculite-kaolin mineral in a Korean Ultisol. *Clays Clay Miner.*, 31:183-190, 1983.

- WIEWIORA, A. A mixed layer kaolinite-smectite from Lower Silesia, Poland. *Clays Clay Miner.*, 19:415-416, 1971.
- WILSON, M.J. The origins and formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives. *Clay Miner.*, 34:7-25, 1999.
- YERIMA, B.P.K.; GALHOUN, F.G.; SENKAYI, A.L. & DIXON, J.B. Occurrence of interstratified kaolinite-smectite in El Salvador Vertisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:462-466, 1985.