



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbcs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Brasil

Campanhola Bortoluzzi, Edson; Pernes, Miguel; Tessier, Daniel
INTERESTRATIFICADO CAULINITA-ESMECTITA EM UM ARGISSOLO DESENVOLVIDO A PARTIR
DE ROCHA SEDIMENTAR DO SUL DO BRASIL

Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 31, núm. 6, 2007, pp. 1291-1300

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo

Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180214061008>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

INTERESTRATIFICADO CAULINITA-ESMECTITA EM 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 2θ , com auxílio do programa DecompRX. 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⁾ Prof. Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi, Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Santa Maria, 91201-900, Santa Maria, RS, Brasil. E-mail: edson@feng.ufsm.br

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 2 θ (using DecomprX). 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; Leda Junior, 2002). Em alguns solos

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 001 de uma caulinita de referência, é de $d = 0,715$ nm (Brindley & Brown, 1980). Contudo, distâncias semelhantes variando entre $d = 0,720$ nm e $d = 0,750$ nm são frequentemente encontradas. Elas são freqüentemente atribuídas à caulinita, visto que as partículas desfoliadas apresentam espessuras variadas conforme o número de planos ordenados sobrepostos, o que pode deslocar levemente a posição do pico de referência (Bermudez, 1997). No entanto, a mais pro-

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 DecomprX, 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

formação de gibbsita mesmo em presença de argilominerais 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 objetivo avaliar a presença de argilominerais interestratificados na banda de distância basal próxima a $d = 0,720$ nm, inferir o estágio de intemperização de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abruptico de cerrado do Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

Localização do sítio e caracterização

Amostras de solo dos horizontes A₁, A₂, B₁ e B₂ de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (Embrapa, 2006) e do material de origem (Foltopo) coletadas em 2002, na área do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Santa Maria. A coleta situa-se sob coordenadas geográficas de $29^\circ 41' 52''$ sul e $53^\circ 48' 42''$ oeste, em altimétricas superiores de um relevo ondulado com declive inferior a 1 %. Essa área não é cultivada desde os anos 70, estando atualmente coberta por vegetação espontânea, com espécies arbóreas e pioneiras. O clima da região é Cfa, segundo a classificação de Köppen, com precipitação pluviométrica anual de 1.769 mm e temperatura média mensal de $19,2^\circ\text{C}$. O solo apresenta textura franco-argila, com transição abrupta entre os horizontes A₂ e B₁. O material de origem é um substrato sedimentar de arenito chamado de Formação Santa Maria.

Análises químicas

Os cátions trocáveis foram determinados pela 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 CTC₇ (CTC₇), pela soma de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H^+ , sendo a última propriedade estimada pelo método de Walkley e Black. O carbono orgânico total (COT) foi determinado por combustão a seco, com um analisador elementar CHN. O pH foi determinado por potenciometria. A granulometria do solo foi determinada por sifonagem após peneiramento da fração areia e sedimentação por pipetagem da fração argila; a fração silte foi determinada por diferença das frações anteriores (Embrapa, 2006) (Quadro 1).

Análises mineralógicas

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

Amostra	Prof.	Granulometria			COT ⁽¹⁾	pH H ₂ O	Cátion trocável				CTC _E	CTC _{pH 7}	A _d
		Argila	Silte	Areia			Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺			
	m	g kg ⁻¹			mg g ⁻¹		cmol _c 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	
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	
E	0,62–1,0	95	374	531	3,01	4,59	0,56	0,39	0,14	0,02	1,30	2,60	
Bt	1,0+	420	172	408	5,27	4,64	1,52	2,70	1,26	0,04	6,80	9,10	
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 00l (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.

0,750 nm. Esses picos também devem ser de haloisitas, em direção aos pequenos ângulos, após solvatação com EG, o que denota expansão das entrecamadas para se deslocar, em sentido inverso, depois de serem aquecidas a 300 °C, indicando o fecho das lamelas destas. O desaparecimento dos picos acima de d = 0,70 nm após aquecimento a 550 °C confirma a confirmação da presença de caulinita nas frações argila (Brindley & Brown, 1980). Uma estimativa da proporção de camadas de caulinita e de esmectita foi obtida em simulações feitas a partir do comprimento de onda de argilas de referência, com o programa Nuffield Windows©, proposto por Reynolds Jr. & Brindley (1996).

Uma análise semiquantitativa dos argilosos 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 gaussianas lorenciana, correspondentes a cada espécie mineral presente. Calculou-se, em seguida, a área sob cada curva e a área de cada pico, conforme Lanson (1997).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se, no perfil de solo, a presença de horizontes eluvial e iluvial de argila, respectivamente (Quadro 1). Nos horizontes de superfície os teores de argila são inferiores a 10 %, enquanto no horizonte Bt chega a 45 %. O conteúdo da CTC_E, a qual é estimada sem a alteração natural do solo, dos horizontes A₁, A₂ e E representa em torno de dois terços da CTC₇. Os horizontes de solo apresentam pH H₂O inferior a 4,66 (pH A₁), demonstrando que boa parte da CTC₇ é proveniente de argilas de referência, com o programa Nuffield Windows©, proposto por Reynolds Jr. & Brindley (1996).

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 $d = 1,420 \text{ nm}$, 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 $d = 0,715 \text{ nm}$ e $0,733 \text{ nm}$. 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, a distância basal, quando desidratada, de $d = 0,720 \text{ nm}$, ligeiramente superior à da caulinita. Para atestar a presença ou não desse argilomineral, procedeu-se, sobre uma amostra, ao teste de formamida. Nesse teste, a formamida promove a expansão das entrecamadas da haloisita (Clermonte et al., 1984). A hidratação da haloisita produz, no DRX, um deslocamento da distância basal de $d = 0,720 \text{ nm}$ a $1,0 \text{ nm}$, além de intensificação do pico. Observou-se que esse comportamento não ocorreu no DRX anteriormente e após a aplicação da formamida, indicando a ausência deste argilomineral (Herbillon et al. (1981) alertam para a possibilidade de uma interpretação equivocada quando testes específicos não são realizados para distinguir argilominerais interestratificados do tipo caulinita da haloisita.

Ainda na figura 1, no pico largo, entre os ângulos de 13° e 15° de 2θ , correspondentes às distâncias basais de $d = 0,720 \text{ nm}$ e $0,730 \text{ nm}$, dos DRX em condição normal, percebe-se ligeiro aumento da intensidade do pico de $d = 0,733 \text{ nm}$, denotando, provavelmente, deslocamento de parte do pico de $d = 0,720 \text{ nm}$ para $d = 0,733 \text{ nm}$. Essa mudança de posição do pico pode ser observada no DRX após aquecimento a 300°C . Observa-se que parte do pico a $d = 0,733 \text{ nm}$ desloca-se em direção ao pico $d = 0,720 \text{ nm}$. Esse comportamento, caracterizado pela sensibilidade desses picos aos tratamentos, indica a presença de argilominerais com entrecamadas expansíveis e não-expansíveis. Pelo menos uma parte dos argilominerais representa

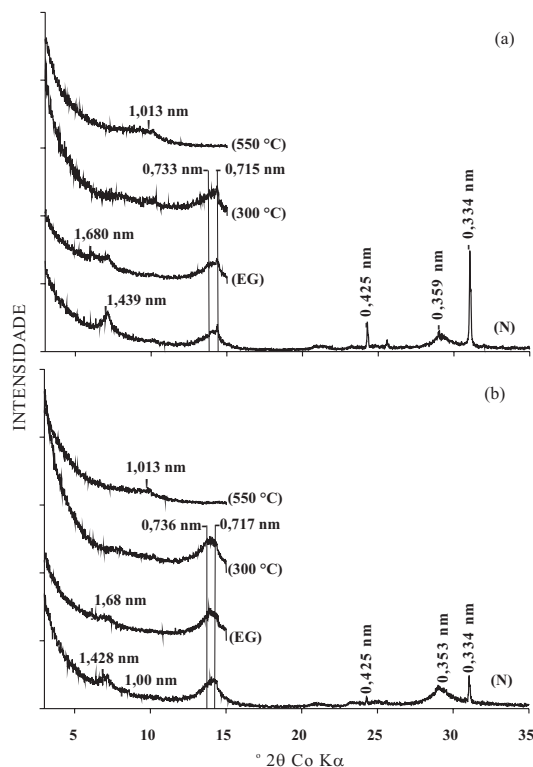


Figura 1. Difractogramas de raios X brutos, entre os ângulos 2° e 35° de 2θ , de uma amostra de argila em depósito orientado, oriunda dos horizontes A₁ (a) e Bt (b) de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abrupto subtraída a matéria orgânica e saturada com Ca^{2+} ; (N) DRX obtido sob condição normal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

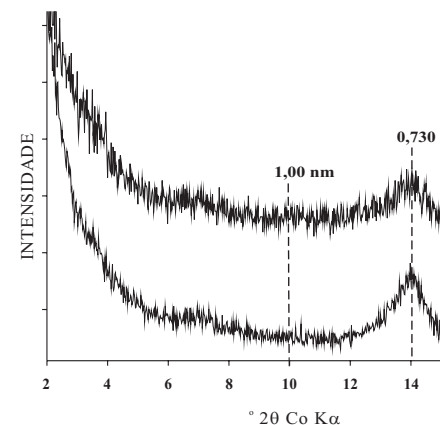


Figura 2. Difractogramas de raios X brutos, entre os ângulos 2° e 15° de 2θ de uma amostra de argila em pasta orientada, saturada com Ca^{2+} em pasta orientada, oriunda do horizonte Bt de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico abrupto subtraída a matéria orgânica e saturada com Ca^{2+} .

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 picos estreitos, com distância basal de $d = 0,733$ 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 de 2θ , ou seja, às distâncias basais de $d = 0,809$ nm e $d = 0,741$ nm, respectivamente. Esse comportamento é possível devido à expansividade de algumas das entrecamadas da partícula e corrobora os resultados de Wiewiora (1971), a hipótese de expansão na interpretação dos DRX brutos. Trata-se de entrecamadas sensíveis ao tratamento com EG.

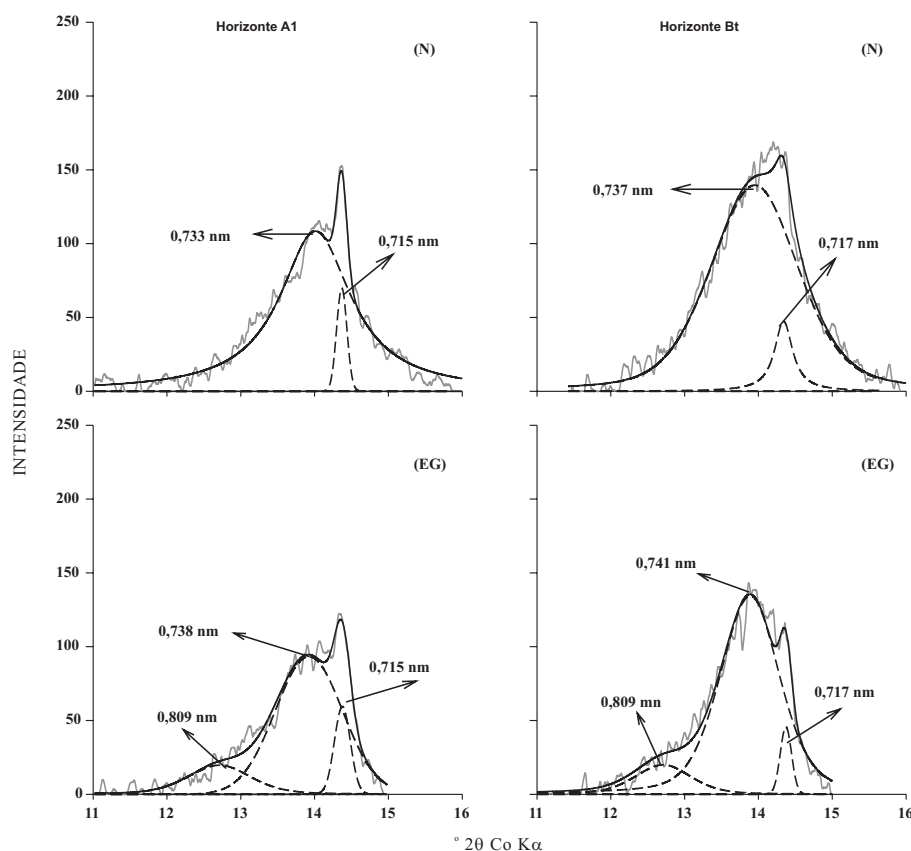


Figura 3. Difratogramas de raios X entre os ângulos 11° e 16° 2θ , após modelagem matemática com o programa DecompRX, obtidos sob condição normal (N) e após solvatação com etilenoglicol (EG) a partir dos dados brutos.

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 $00l$ 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 DecompRX (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 da distância basal em DRX em condição normal.

Em uma simulação da proporção entre as fases expansíveis de esmectita e não-expansíveis de caulinita com o programa Newmod (Reynolds Jr. & Brindley, 1996), verificou-se que a proporção de esmectita varia entre 10 e 20 % do total de camadas em uma amostra interestratificada de C-E. Wiewiora (1971) encontrou uma proporção de 80–90 % de camadas de caulinita para um pico de $00l$ de $d = 0,730$ nm, o que está de acordo com os resultados obtidos neste estudo.

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

O significado da presença de argilominerais interestratificados do tipo C-E para a evolução do solo é ainda bastante questionado (Herbillon et al., 1981; Wada & Kakuto, 1983; Corti et al., 1998). Segundo vários autores, entre eles Wilson (1999) e al. (1999) e Herbillon et al. (1981), a presença de argilomineral pode indicar um estágio intermediário de evolução entre os argilominerais do tipo 2:1. Essa evolução está representada pelo processo de alitização dos argilominerais do tipo 2:1 com a presença de cátions, principalmente devido a dessilificação (Herbillon et al., 1998). A caulinita, em uma escala de 1 a 10, faz parte daqueles argilominerais mais esmectíticos em condições de intensa lixiviação de cátions – encontradas nos trópicos e subtrópicos. A presença de argilominerais interestratificados C-E em um solo pode indicar, segundo Yerima et al. (1985), que o solo está em um estágio intermediário de evolução.

Quadro 2. Comportamento das reflexões na máxima intensidade da fase $d = \sim 0,740$ nm, após modelagem matemática com DecompRX em condição normal (N) e após solvatação com etilenoglicol (EG). Os dados são referentes aos horizontes A_1 , A_2 , E e Bt e do material de origem de um Argissolo Vermelho-Amarelo Oxisol abrupto

Amostra	Tratamento em difratometria de raios X		
	Normal, N	Etilenoglicol, EG	Variação da posição
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

& 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, fator para existência de C-E no solo.

Embora pequenas em proporção, do ponto de vista agronômico, as propriedades químicas associadas à esmectita são de grande importância. Nesse sentido, pode-se verificar contribuição da esmectita para a CTC do solo, muitas vezes superior à da caulinita. É compreensível então que, para este solo, a CTC seja muito próxima, cerca de 2/3 da CTC da caulinita, 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), os outros possuem argila de atividade alta. Comparado com CTC superior a 27 cmol_c kg⁻¹ de argila (Embrapa (2006)). Apesar de o horizonte Bt ter atividade baixa, a CTC ajustada para a 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 de caulinita-esmectita é observada em difratometria de raios X, com sensibilidade do pico a $d = 0,720$ nm aos tratamentos com etilenoglicol e aquecimento a 300 °C.

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

3. A presença de interestratificados de 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, ao Laboratório PESSAC/INRA, pela viabilização instrumental.

LITERATURA CITADA

ALMEIDA, J.A.; MAÇANEIRO, K.C. & KLAMT, E. Caracterização da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do planalto de Lages (Santa Catarina). *Ci. Solo*, 24:815-828, 2000.

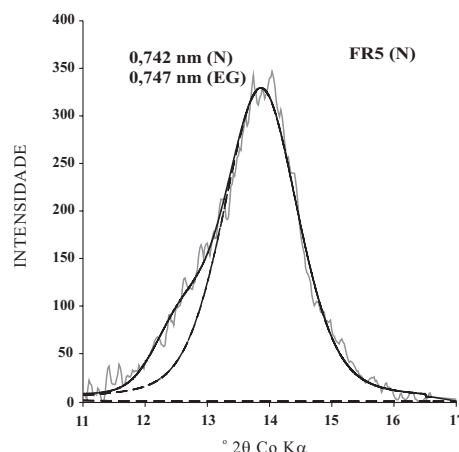


Figura 4. Difratogramas de raios X após modelagem matemática pelo programa de computador DecompXR, entre os ângulos 11° e 17° de 2θ, obtidos sob condição normal a partir de amostras de rocha da fração menor que 2 μm saturada com Ca²⁺, Santa Maria-RS, 2007. A linha cheia clara (—) é a curva experimental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

INTERESTRATIFICADO CAULINITA-ESMECTITA EM UM ARGISSOLO DESENVOLVIDO A PARTIR DE

- 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, J.R. Age, origin and climatic signal of English KARANTHANASIS, A.D. & HAJEK, B.F. Transformation of smectite to kaolinite in naturally acid soils: Structural and thermodynamic considerations. Am. J. Sci., 47:158-163, 1983.
- KER, J.C. & RESENDE, M. Caracterização mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil. R. Bras. Ci. Solo, 14:215-225, 1990.
- LACERDA, M.P.C.; ANDRADE, H. & QUÉMENER, D. Transformações mineralógicas ao longo do tempo: 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 identify clay minerals. Clays Clay Miner., 45:132-146, 1999.
- LANSON, B. & BESSON, G. Characterization of illite and of smectite-to-illite transformation: Decomposition of X-ray patterns. Clays Clay Miner., 40:40-50, 1992.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS R.C. X-ray diffraction methods for identification and analysis of clay minerals. 2nd ed. Oxford University Press, 1997. 396p.
- PÉDRO, G. Les conditions de formation des sols secondaires. In: BONNEAU, M. & SOUCHET, P. (eds) Pédologie: Constituants et propriétés du sol. Paris, 1979. p.58-71.
- PERNES-DEBUYSER, A.; PERNES, M.; VELDE, B. & TESSIER, D. Soil mineralogy evolution in the plots experiment (Versailles, France). Clays Clay Miner., 51:577-584, 2003.
- REYNOLDS Jr., R.C. & REYNOLDS, R.C. New X-ray diffraction windows: The calculation on on-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clay minerals. Brook Road, Hanover, New Hampshire, 1999.
- RIGUI, D.; TERRIBILE, F. & PETIT, S. Pedogenesis of kaolinite-smectite mixed layers in a toposequence developed from basaltic parent material in Saragat. Clays Clay Miner., 47:505-514, 1999.
- ROBERT, M. & TESSIER, D. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. Agron., 25:859-882, 1974.
- SCHULTZ, L.G.; SHEPARD, A.O.; BLACKMON, C. & STARKEY, H.C. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan peninsula, Mexico. Clays Clay Miner., 19:137-150, 1971.
- VELDE, B. & PECK, T. Clay minerals changes in experimental plots, University of Illinois. Clays Clay Miner., 50:364-370, 2002.
- WADA, K. & KAKUITO, Y. Intergradient vermiculite

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. J.B. Occurrence of interstratified kaolinite-smectite in the Vertisols of the Oyo State, Nigeria. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:46-51, 1985.