

Caracterização mineralógica dos solos derivados de rochas efusivas no Planalto Sul de Santa Catarina, Brasil

Mineralogical characterization of soils derived from effusive rocks from plateau in south Santa Catarina, Brazil

Rodrigo Teske^{1*}, Jaime Antonio de Almeida², Andrey Hoffer³, Antonio Lunardi Neto⁴

Recebido em 03/12/2012; aprovado em 27/03/2013.

RESUMO

A presença simultânea de gibbsita, caulinita, argilominerais 2:1 com polímeros de hidróxi-Al (2:1HE) e interestratificados em solos ácidos e dessaturados do Sul do Brasil pode ser considerada contraditória, mas não rara. Como a correta identificação destes argilominerais é de difícil execução, a evolução destes solos pode acabar sendo atribuída simplesmente a uma escala de intemperismo moderado. Para melhor compreender a gênese dos solos da região do Planalto Sul de Santa Catarina, foram desenvolvidos estudos mineralógicos da fração argila e das respectivas rochas matriz de sete perfis de solo ao longo de duas topossequências. As análises mineralógicas foram realizadas por difratometria de raios X (DRX), utilizando os pré-tratamentos usuais e um pré-tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) a 3,5 mol L⁻¹ a quente (250°C). Os teores dos óxidos de Si, Al e Fe foram determinados após a digestão das amostras com ataque sulfúrico. As rochas apresentaram mineralogia similar, exceto nas quantidades de plagioclásios, piroxênios e quartzo. Todos os solos apresentaram caulinitas de baixa cristalinidade e resquícios de argilominerais 2:1 sob a forma de interestratificados e/ou 2:1HE, que permaneceram nos solos devido à intercalação dos polímeros

de Al e/ou Fe nas entrecamadas. As diminutas proporções de gibbsita são decorrentes do efeito complexante da matéria orgânica do solo (MOS) sobre a cristalização dos hidróxidos de Al e também, devido ao ambiente lixiviante que não foi suficientemente severo a ponto de predominar os processos de alitização. Nos Nitossolos Vermelhos o principal processo de alteração do material originário foi a monossialitização, enquanto os Cambissolos Háplicos apresentaram processo de hidrólise tendendo para a alitização.

PALAVRAS-CHAVE: Argilominerais 2:1HE, interestratificado, caulinita-esmectita, illita-esmectita, riodacito, basalto, Formação Serra Geral.

SUMMARY

The simultaneous presence of gibbsite, kaolinite, 2:1 clay minerals with Al-hydroxy polymers and interstratified minerals in acid soils and desaturated in southern Brazil can be seen as contradictory, but not rare. How correct identification of these clay minerals is difficult to perform, the evolution of these soils may simply end up being attributed to a range of moderate weathering. To better understand the genesis of soils in southern highlands of Santa Catarina,

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 7712, CEP 91540-000, Porto Alegre, RS, Brasil. Email: rodrigoteske.agr@gmail.com. *Autor para correspondência.

² Departamento de Solos e Recursos Naturais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias - CAV/UDESC. Av. Luiz de Camões, 2090, Bairro Conta Dinheiro, CEP 88520-000, Lages, SC, Brasil.

³ Agropecuária Schio Ltda. Estrada Federal, BR 285, Km 124, Bairro Glória, Caixa Postal 113, CEP 95200-000, Vacaria, RS, Brasil.

⁴ Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. R: Eng. Agrônomo Andrey Cristian Ferreira, s/n – Bairro Trindade, CEP 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

studies were conducted of mineralogical clay rocks and their array of seven soil profiles along two toposequences. The mineralogical analyzes were performed by X-ray diffractometry (XRD) using the usual pretreatment and a pretreatment with hot (250°C) 3.5 mol L⁻¹ solution. The levels of oxides of Si, Al and Fe were determined after dissolving the samples in sulfuric acid. The rocks show similar mineralogy, except in amounts of plagioclase, pyroxene and quartz. All soils had low crystallinity of kaolinite and traces of 2:1 clay minerals in the form of interstratified and/or 2:1 clay minerals with Al-hydroxy polymers, that/ which remained in the soil due to intercalation of the polymers of Al and / or Fe in interlayers. The diminutive proportions of gibbsite are due to the complex effect of soil organic matter (SOM) on the crystallization of Al hydroxides and also due to the leaching environment was not sufficiently severe as to dominate the processes of alitization. In Kandiudox the main process of changing the source material was monossilicization while Haplumbrept showed hydrolysis process tending to alitization.

KEY WORDS: 2:1 with Al-hydroxy polymers, interstratified minerals, kaolinite-smectite, illite-smectite, riodacit, basalt, Serra Geral Formation.

INTRODUÇÃO

A caulinita é o argilomineral predominante em solos brasileiros. Contudo, estudos têm identificado a presença simultânea de gibbsite, caulinita, argilominerais 2:1 com polímeros de hidróxi-Al (2:1HE) e interestratificados em solos ácidos e dessaturados da região sul do Brasil (KÄMPF et al., 1995; ALMEIDA et al., 2000). A presença concomitante destes minerais pode influenciar de forma peculiar as propriedades químicas e físicas do solo, bem como, proceder a interpretações a respeito das variações climáticas do ambiente, tal como o estudo sobre os óxidos de Fe em solos brunados de SC e do RS (KÄMPF e SHWERTMANN, 1983).

Dentre os processos químicos envolvidos na formação dos minerais da fração argila,

encontra-se a hidrólise. Esta reação pode ocorrer em diferentes níveis, conforme a intensidade da lixiviação do silício (Si) e dos cátions básicos do solo. Assim, a bissialitização e a monossilicização, referem-se respectivamente, a uma fraca e moderada intensidade de lixiviação, formando argilominerais do tipo 2:1 ou 1:1. Com o aumento da intensidade da reação de hidrólise (alitização), há formação de óxidos devido à perda excessiva de silício (Si), permanecendo apenas o alumínio (Al) no sistema (MELFI e PEDRO, 1977). Outro importante processo é a neogênese, na qual, os argilominerais são formados a partir dos íons (Al, Si e bases) liberados e presentes na solução do solo. As caulinitas de solo por serem formadas predominantemente pelo processo de neogênese apresentam alta desordem estrutural (APARICIO e GALÁN, 1999). Os argilominerais podem ser também encontrados a meio caminho de transformações no solo, denominados de interestratificados. Além disso, os argilominerais 2:1 podem sofrer intercalação nas entrecamadas com polímeros de Al (2:1HE) (BARNHISEL e BERTCH, 1989), nas esmectitas (EHE) e nas vermiculitas (VHE), o que proporcionam uma maior estabilidade termodinâmica e maior resistência ao intemperismo do que seus congêneres sem hidróxi nas entrecamadas (KARATHANASIS, 1988).

A identificação destes argilominerais é geralmente realizada por difratometria de raios X (DRX). Os reflexos à distância 001 de $d = 0,715$ nm são referentes à caulinita, sendo que as variações destes reflexos ($d = 0,720$ nm e $d = 0,750$ nm) ocorram principalmente pela presença de interestratificados 2:1 do que pela sua desordem estrutural (BORTOLUZZI et al., 2007). Contudo, a identificação dos argilominerais, principalmente os interestratificados e os 2:1HE, pode se tornar uma tarefa de difícil execução, pois estes minerais apresentam baixa resposta aos pré-tratamentos térmicos e químicos, uma vez que, suas camadas podem tanto expandir como as esmectitas, ou não expandir como as micas (AZEVEDO e VIDAL-TORRADO, 2009). Com o emprego da metodologia com hidróxido de sódio (NaOH) a quente com a concentração de 3,5

mol L⁻¹, Melo et al. (2009) conseguiram melhorar a identificação de argilominerais 2:1. Isto ocorre porque esta metodologia possui alta capacidade de extração de minerais secundários do solo com Al (gibbsita e a lâmina octaédrica de caulinita), já a solubilização dos minerais 2:1 dioctaedrais seria dificultada, pois a lâmina de octaedros de Al estaria protegida pelas duas lâminas de tetraedros de Si.

O conhecimento sobre a mineralogia e uma identificação mais acurada dos argilominerais pode auxiliar nas interpretações da dinâmica evolutiva do solo, de suas propriedades químicas e físicas, tais como a capacidade de troca de cátions, a capacidade de expansão e contração da massa de solo, a suscetibilidade a erosão e capacidade de carga, afetando diretamente seu manejo (KÄMPF et al., 1995). Neste contexto, objetivou-se caracterizar a mineralogia das rochas matriz (basaltos e riodacitos) e da fração argila de Cambissolos e Nitossolos, ao longo de duas toposequências no Planalto Sul Catarinense.

MATERIAL E MÉTODOS

A região de estudo é caracterizada pela presença de rochas vulcânicas básicas e de caráter mais ácido da Formação Serra Geral. As rochas mais ácidas no Planalto Sul de Santa Catarina correspondem aos últimos derrames e ocorrem nas regiões de maiores altitudes (SANTA CATARINA, 1986), do tipo Palmas subgrupo Caxias (NARDY et al., 2008). As rochas ocorrentes em cotas mais baixas, nas calhas do rio Pelotas e afluentes, são caracterizadas como basalto fácies Parapanema (GEOBANK, 2011). O clima segundo a classificação de Köppen é do tipo Cfb, mesotérmico úmido, com inverno frio e verão brando, com médias anuais pluviométricas de 1.500 mm e temperatura média de 16°C. A vegetação é formada pelos Campos do Planalto das Araucárias e no entorno dos vales dos rios Pelotinhas e Lava Tudo encontra-se a Floresta Ombrófila Mista com araucárias (BOLDRINI et al., 2009).

Para proceder as análises mineralógicas, além do pó da respectiva rocha matriz, foram

selecionados três horizontes (A, Bi ou Bt e C ou Cr) de cada um dos sete perfis de solo descritos e amostrados ao longo de duas toposequências (Figura 1). Todos os solos apresentaram textura muito argilosa, e de acordo com Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (SiBCS) (EMBRAPA, 2006), os solos desenvolvidos de basaltos (P4 e P5) foram classificados como Nitossolos Vermelhos, enquanto os demais solos (P1, P2, P3, P6 e P7), derivados de rochas intermediárias a ácidas (riodacitos), foram classificados como Cambissolos Háplicos. Maiores detalhes sobre a localização dos perfis, características químicas, físicas e morfológicas podem ser encontradas em Teske (2010).

Após a eliminação da MOS com peróxido de hidrogênio 30% (v/v) nas amostras de terra fina seca ao ar (TFSA) com mais de 1% de carbono orgânico (EMBRAPA, 1997), foram obtidos a areia por tamisação e as frações argila e silte por sifonação com base na lei de Stokes (JACKSON, 1965). A fração argila recebeu tratamento com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (MEHRA e JACKSON, 1960) para extração dos óxidos de Fe pedogênicos (INDA JUNIOR e KÄMPF, 2003). Os tratamentos térmicos e químicos foram realizados em quatro porções distintas da fração argila: 1) Saturação com cloreto de potássio: porção da fração argila submetida à saturação com KCl 1 mol L⁻¹ e lidas em LAO à temperatura ambiente e após aquecimentos a 100, 400 e 550°C; 2) Saturação com cloreto de magnésio: esta porção foi saturada com MgCl₂ 1 mol L⁻¹ e lidas em LAO à temperatura ambiente e depois de solvatadas com vapor de etileno glicol em atmosfera saturada por 24 horas a 60°C; 3) Secagem por 24 horas a 60°C: para obtenção do pó da fração argila; 4) Tratamento com hidróxido de sódio a quente: as amostras foram submetidas ao tratamento com NaOH 3,5 mol L⁻¹ a 250°C por 1 hora e 30 minutos para concentrar os argilominerais 2:1. Posteriormente à remoção da sodalita com HCl 0,5 mol L⁻¹ durante 10 minutos, possivelmente formada com emprego de NaOH a quente, as amostras foram submetidas aos tratamentos 1, 2 e 3 supracitados. Após a remoção do excesso de sais de todas as

amostras com água destilada, álcool etílico a 20% (v/v) e sequenciais centrifugações, foram confeccionadas as respectivas LAO's.

O difratômetro de raios-X utilizado foi o Philips automatizado modelo PW 3710, dotado de goniômetro vertical e monocromador de grafite, sendo utilizado o tubo de Co e radiação $K\alpha$, ângulo de compensação $\theta/2\theta$ e monocromador de grafite, com variação angular de 3 a $42^\circ 2\theta$. A velocidade angular foi de $0,02^\circ 2\theta/s$, em modo por passos (step), com tempo de 0,5 segundos de leitura por passo. Os resultados foram interpretados com base nos parâmetros descritos por Brown e Brindley (1980). Partes do núcleo intacto de cada rocha foram moídos e peneirados em malha de 0,05 mm e submetidos a radiação de raio-X, porém com variação angular de 3 a $60^\circ 2\theta$. A semiquantificação dos argilominerais foi realizada com base no cálculo das áreas dos reflexos de

cada mineral. A largura a meia altura (LMA) dos reflexos foi obtida automaticamente da posição angular dos reflexos nos planos hkl de cada mineral considerado. Para essas determinações foi utilizado o recurso "Fitprofile", do software APD (Automatic Powder Diffraction).

A determinação dos teores de Fe, Al e Si, após ataque sulfúrico na TFSA, foi realizada segundo EMBRAPA (1997), tendo-se calculado os índices Ki e Kr e a relação Al_2O_3/Fe_2O_3 .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição mineralógica dos substratos rochosos

A mineralogia de todas as rochas foi muito similar, sendo composta por piroxênios, plagioclásios cálcicos e sódicos, feldspatos potássicos e sódicos, quartzo, cristobalita,

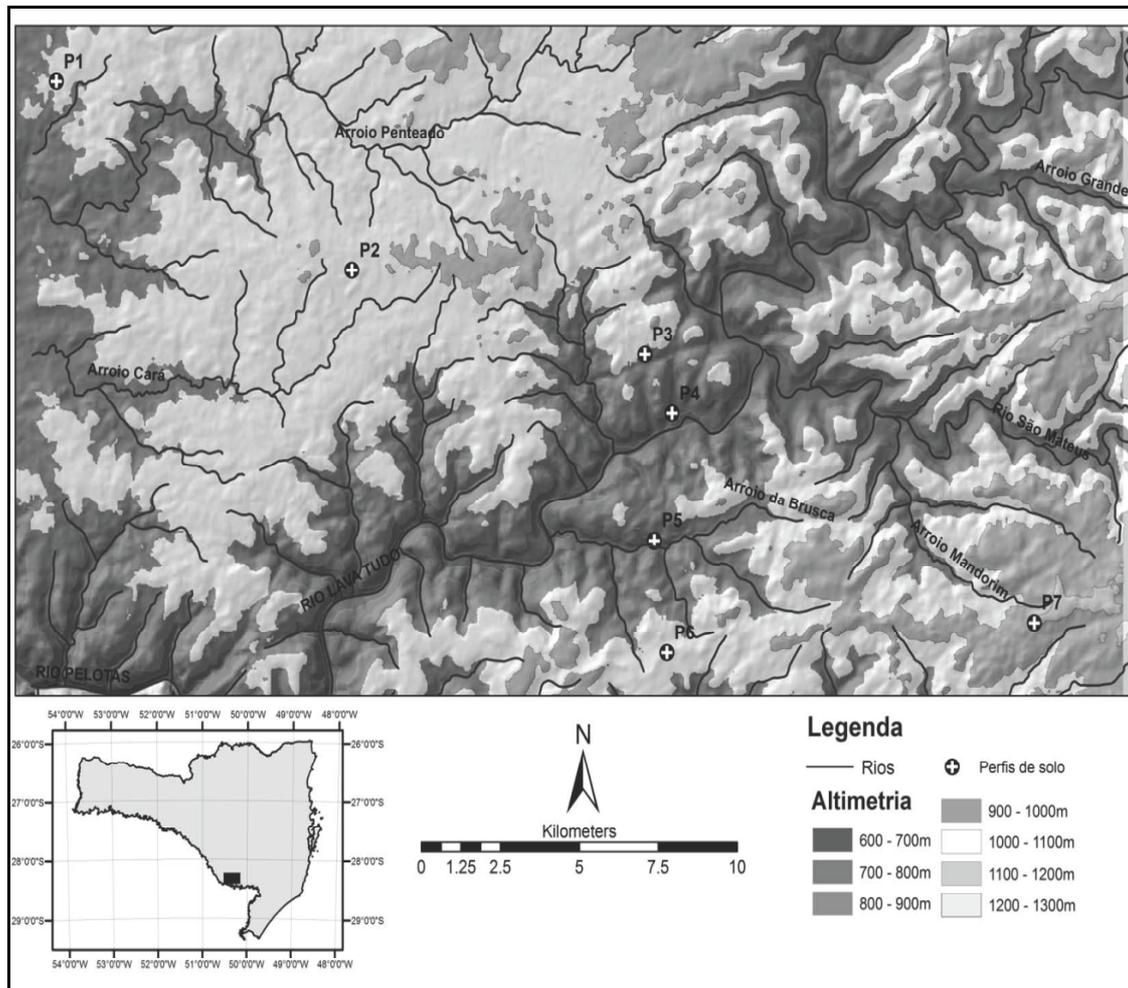


Figura 1 - Localização dos perfis de solo sobre mapa hipsométrico da região do Planalto Sul de Santa Catarina.

anfíbios, biotita e olivina (Figura 3a). Contudo, nos basaltos os reflexos dos minerais plagioclásios, piroxênios e olivinas foram mais intensos do que nos riodacitos, que por sua vez apresentaram reflexos mais intensos para o quartzo. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Clemente e Azevedo (2007) e Corrêa (2003).

Aspectos da mineralogia da fração argila e da gênese dos solos

Todos os perfis de solo apresentaram a caulinita como argilomineral predominante e estão representados pelos difratogramas dos perfis P2 e P5 (Figuras 2a e 2b). O predomínio deste mineral é consequência do clima úmido da região que favorece os processos de monossilicização (MELFI e PEDRO, 1977). A ocorrência da hidrólise parcial com lixiviação mais intensa permitiu uma dessilicação moderada (KAMPF e CURI, 2003), em que o Si remanescente da alteração de plagioclásios calcosódico, piroxênios e feldspatos, presentes tanto nos basaltos como nos riodacitos, possibilitou a formação da caulinita nestes solos por neogênese. A neoformação da caulinita é confirmada pela baixa cristalinidade e baixo ordenamento estrutural (APARICIO e GALÁN, 1999), indicados pelos reflexos nos planos 001 e 002 largos e assimétricos e de baixa intensidade. Contudo, assimetrias do reflexo 001 para ângulos 2θ mais baixos, podem também indicar interstratificações de camadas 2:1 nos cristais de caulinita (BORTOLUZZI et al., 2007).

A respeito dos reflexos assimétricos e mais largos a 0,44 nm encontrados nos difratogramas da argila em pó (dados não apresentados) indicaram uma provável presença de haloisita. Embora a existência da haloisita seja incomum no *solum* devido às condições de dessecação submetidas no ambiente natural (DIXON, 1989), e aos pré-tratamentos aplicados nas amostras, alguns trabalhos em solos brunos de altitude do Sul do Brasil, a presença de haloisita foi confirmada (KER e RESENDE, 1990). Porém, assim como trabalho de Almeida et al. (1992), nestes solos a presença de haloisita não pode ser confirmada, uma vez que estes reflexos assimétricos e largos

fazem referência à caulinitas desordenadas. Nos Nitossolos os reflexos em torno de 1,00 nm nos difratogramas de argila saturada com Mg e K a temperatura ambiente (25°C), bem como a permanência deste reflexo com o aquecimento nas amostras tratadas com K e aquecidas a 100°C, eliminou a possibilidade de ocorrência de haloisita, mas confirmou a presença de ilita em todo o perfil P5 e nos horizontes subsuperficiais do P4.

Dentre as principais feições indicadas para identificação de interstratificados caulinita-esmectita regulares por DRX convencional tem sido a ocorrência de reflexo largo, assimétrico e de baixa intensidade em torno de 0,72 a 0,74 nm nas amostras saturadas com Mg, expansão a valores em torno de 0,85 nm no tratamento com EG e a permanência de reflexo em torno de 0,80 nm na amostra saturada com K e aquecida a 350°C (BÜHMANN e GRUBB, 1991). Devido à escassez de estudos mineralógicos na região, as amostras saturadas com K foram aquecidas a 400°C e não a 350°C, tal como realizado por Queiroz e Klamt (1985). Por tratar-se de interstratificados não regulares e pela pequena proporção de camadas 2:1 nos cristais da caulinita, não foram verificados padrões mineralógicos semelhantes aos supracitados. Porém, a forte assimetria do reflexo no plano 001 em direção a ângulos 2θ mais baixos, associado à elevação do “background” na região entre 0,70 a 0,90 nm, denota a participação de reflexos de segunda ordem de interstratificados 1:1 – 2:1.

A presença dos interstratificados em solos de clima tropical e subtropical pode ser indicada por valores de capacidade de troca de cátions (CTC) mais altos do que o esperado para solos caulíníficos (MELO et al., 2009) que variam de 3 a 8 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (DIXON, 1989). Para todos os solos, independentemente do método de cálculo da CTC da fração argila, os valores de atividade desta fração foram sempre superiores a 13 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (TESKE, 2010), indicando a participação expressiva de argilominerais com CTC mais alta, tais como os argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas (2:1 HE) e interstratificados com baixa proporção de camadas 2:1.

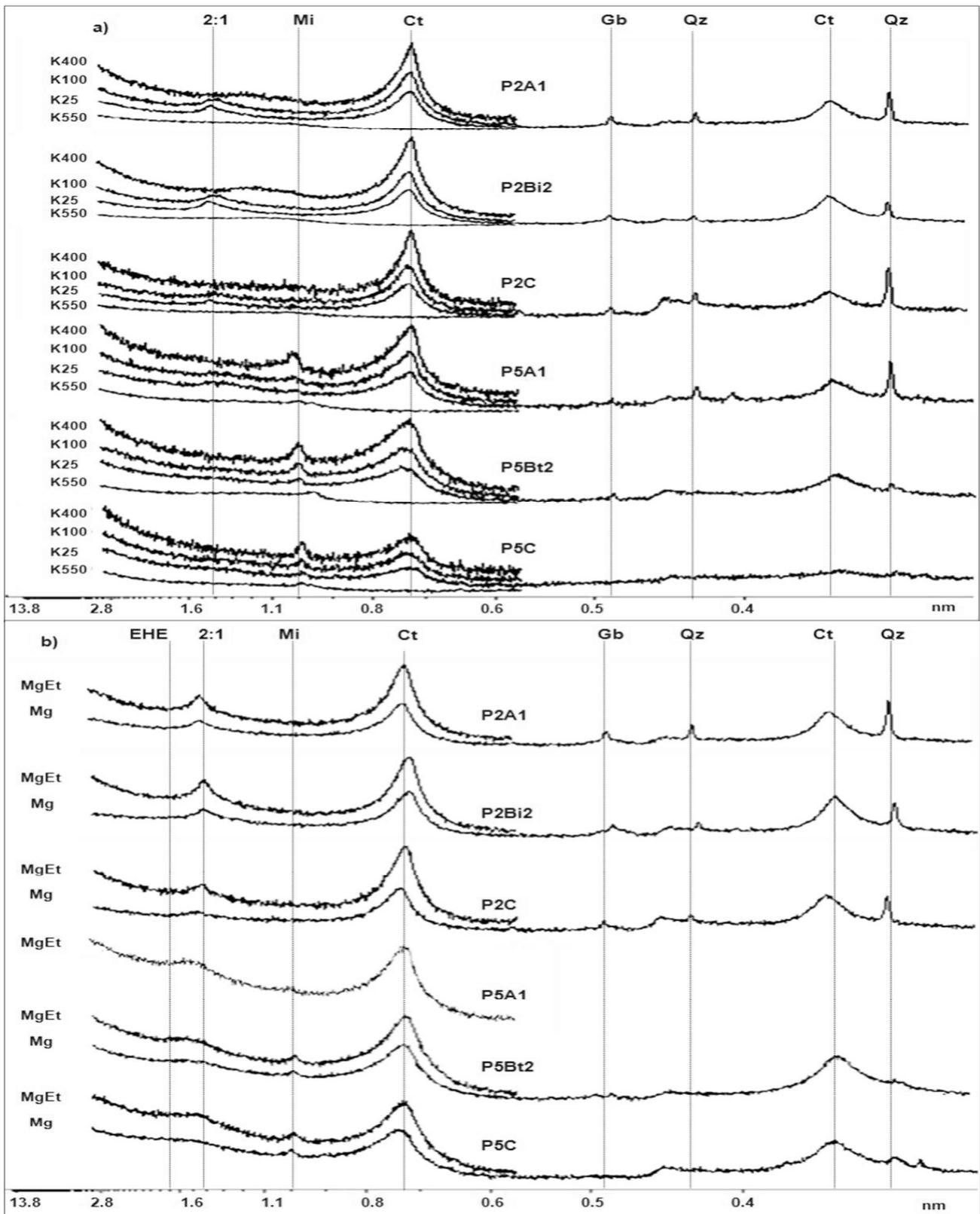


Figura 2 - Difratomogramas dos perfis P2 e P5: a) amostras saturadas com potássio e lidas a temperatura ambiente (K25) e após os tratamentos térmicos a 100, 400 e 550°C (K100, K400 e K550); b) amostras saturadas com magnésio (Mg) e magnésio mais etilenoglicol (MgEt). EHE - esmectita com polímeros hidróxi-Al; Ct - caulinita; Gb - gibbsita; Qz - quartzo; Mi - Mica; 2:1 - argilominerais 2:1 e/ou interestratificados caulinita-esmectita. Espaçamentos em nm.

Os argilominerais 2:1 expansíveis foram confirmados em todos os solos pela presença dos reflexos em torno de 1,40 nm nas amostras saturadas com Mg e K lidas à temperatura ambiente (Figura 2). A identificação do tipo de argilomineral 2:1 da fração argila pelos tratamentos térmicos e químicos usuais ficou prejudicada porque a maioria das LAO's saturadas com K não contraiu totalmente, mesmo quando aquecidas a 400 e 550°C, permanecendo uma banda de baixa intensidade próxima deste reflexo. O deslocamento dos reflexos para áreas maiores que 1,4 nm era esperado para as amostras saturadas com Mg e solvatadas com Eg. Assim como os resultados obtidos por Queiroz e Klamt (1985) e Kämpf et al. (1995), estes tratamentos químicos não surtiram efeito desejado na expansão das entrecamadas, e essa baixa resposta aos tratamentos é devido à forte intercalação dos polímeros hidróxi-Al nas entrecamadas dos 2:1 (BARNHISEL e BERTSCH, 1989).

Para cada horizonte as quantidades aproximadas de argilominerais 2:1, e também de ílitas presentes nos Nitossolos, foram obtidas pela razão entre as áreas dos reflexos de argilominerais 2:1 e de 2:1 + 1:1 (Tabela 1). A quantidade aproximada de argilominerais 2:1HE foi menor no perfil P3 em relação aos demais perfis de Cambissolos, e mesmo assim contribuíram de forma expressiva para aumentar a CTC deste solo, cuja atividade da argila foi muito próxima ou superior de 20 cmol_c kg⁻¹ no horizonte B (TESKE, 2010), valores estes bem mais altos que são normalmente atribuídos à caulinita. A composição mineralógica da fração argila dos Cambissolos é compatível com os valores de K_i destes solos, que variaram de 1,9 a 2,4 no horizonte B, com valores ligeiramente mais altos no BC e C, onde o intemperismo é menor. Já os valores de K_i para os Nitossolos variaram de 1,5 a 2,2 no horizonte B (Tabela 1). Estes valores relativamente altos de K_i e K_r retratam estágio de intemperismo intermediário, indicando a participação dos argilominerais expansíveis em associação com a caulinita. Assim, os mais altos valores da atividade da argila são, portanto, decorrentes da presença dos argilominerais interestratificados e/

ou dos 2:1HE, que mesmo ocorrendo em menores proporções e apresentando intercalações com polímeros de hidróxi-Al, os argilominerais 2:1 apresentaram expressivas participações tanto nas propriedades químicas e como nas propriedades físicas dos solos, tal como os fendilhamentos em cortes de barranco decorrentes das propriedades de expansão e contração dos argilominerais 2:1 expansíveis.

Já a identificação dos argilominerais 2:1 secundários pela concentração destes e remoção dos polímeros hidróxi-Al das entrecamadas com NaOH a quente, não foi eficaz para este propósito, devido à alta energia de extração desta solução, que destruiu quase todos os constituintes da fração argila (Figura 3b). Os perfis P1, P2, P4 e P5 apresentaram comportamento muito semelhante entre si e diferente dos perfis P3, P6 e P7 em que este tratamento possibilitou a identificação de um reflexo um pouco mais intenso a 1,543 nm, denotando possível presença de esmectita, além de um pequeno reflexo a 1,01 nm caracterizando a ílita. Esses resultados assemelham-se aos obtidos por Clemente e Azevedo (2007), que em solos originados de rochas ácidas do tipo Palmas, encontraram esmectita do tipo montmorilonita, ílita e interestratificados do tipo ílita-esmectita.

Intercalações com polímeros hidróxi de ferro (Fe) nas entrecamadas dos 2:1 também podem ocorrer (KÄMPF e CURI, 2003). Nos Nitossolos, por tratar-se de solos derivados de basaltos e férricos (Tabela 1), as entrecamadas dos 2:1 poderiam ter sido intercaladas também com estes polímeros. Considerando que a extração de polímeros de Al com tratamento DCB não foi eficaz, tal como verificado para as demais amostras e também por Kämpf et al. (1995), o tratamento com DCB pode ter corroborado na remoção de possíveis polímeros de Fe nas entrecamadas dos argilominerais 2:1, e com isso, nos horizontes do perfil P5, as amostras saturadas com Mg e posteriormente solvatadas com EG, apresentaram maior expansividade das entrecamadas, com reflexos na forma de patamares com espaçamentos $d = 1,4$ nm a $d = 1,6$ nm no horizonte Ap, chegando a $d = 1,84$ nm no Cr. A existência pretérita de argilominerais

Tabela 1 - Teores de elementos maiores extraídos por ataque sulfúrico na fração terra fina, valores de Ki, área dos picos de argilominerais 2:1 em relação à área total de argilominerais 1:1 e 2:1 (A2:1), e largura a meia altura (LMA) dos reflexos no plano 001 da caulinita.

Perfil	Horizonte	Ataque Sulfúrico (1:1) TFSA			Ki (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	A2:1	LMA*
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
							°2θ
							g kg ⁻¹
P1	A1	159	123	54	2,2	0,20	0,676
	A2	180	143	52	2,1	-	-
	AB	191	153	40	2,1	-	-
	BA	204	158	69	2,2	-	-
	Bi1	224	161	81	2,4	-	-
	Bi2	231	169	74	2,3	0,27	0,681
	BC	246	183	61	2,3	-	-
	C	306	207	99	2,5	0,17	0,652
	Cr	334	257	101	2,2	-	-
P2	A1	178	168	65	1,8	0,14	0,670
	A2	201	185	69	1,8	-	-
	BA	227	201	69	1,9	-	-
	Bi	254	215	69	2,0	0,19	0,753
	C	287	231	74	2,1	0,05	0,693
	Cr	309	250	89	2,1	-	-
P3	A	191	226	69	1,4	0,09	0,755
	AB	245	229	74	1,8	-	-
	Bi	277	252	69	1,9	0,15	0,741
	BC	313	214	74	2,5	-	-
	C	363	221	89	2,8	0,05	0,807
P4	A1	157	163	190	1,6	0,26	0,697
	A2	178	198	184	1,5	-	-
	BA	187	219	238	1,5	-	-
	Bt1	216	220	247	1,7	-	-
	Bt2	237	258	197	1,6	0,25	0,874
	BC	254	199	199	2,2	-	-
	C	287	198	209	2,5	0,24	0,856
P5	Ap	197	140	220	2,4	0,18	0,694
	AB	201	208	229	1,6	-	-
	BA	204	221	193	1,6	-	-
	Bt1	212	235	195	1,5	-	-
	Bt2	218	241	179	1,5	0,12	0,936
	BC	273	249	184	1,8	-	-
	C/Cr	311	268	184	2,0	0,13	1,027
P6	A1	204	192	78	1,8	0,12	0,591
	A2	231	235	63	1,7	-	-
	BA	246	239	67	1,8	-	-
	Bi1	269	241	69	1,9	-	-
	Bi2	287	283	96	1,7	0,02	0,936
	BC	327	246	96	2,3	-	-
	C	336	248	45	2,3	0,08	1,002
P7	A1	189	200	69	1,6	0,05	0,710
	A2	210	209	74	1,7	-	-
	AB	227	221	72	1,7	-	-
	BA	266	224	65	2,0	-	-
	Bi	269	231	76	2,0	0,10	0,723
	BC	306	242	74	2,1	-	-
	C	348	242	72	2,4	0,14	0,667

*Largura a Meia Altura calculada a partir dos reflexos no plano 001 da caulinita, descontando-se a assimetria para os ângulos 2θ mais baixos.

2:1 expansíveis, cujas características de estrutura básica de esmectitas foram confirmadas como esmectitas (Figura 2b), uma vez que micas também podem originar esmectitas (KÄMPF et al., 1995). Como nas amostras saturadas com K e aquecidas a 550°C, os polímeros hidróxi-Al nas entrecamadas foram confirmados pela permanência de reflexos na forma de patamar na região entre 1,4 e 1,0 nm. Isso indicou que neste solo também predominou a intercalação dos polímeros hidróxi-Al nas entrecamadas, portanto identificado como argilomineral 2:1 do tipo esmectita (EHE).

A gibbsita, com reflexos de baixa intensidade a 0,48 e 0,43 nm em todos os perfis, principalmente nos solos originados de basalto,

foi confirmada pela destruição dos reflexos com aquecimento a 400°C. Estas menores quantidades de gibbsita nos Nitossolos está relacionada ao material de origem básica apresentar menores teores de Al, além de predominar o processo de monossilatização. Nos solos desenvolvidos a partir de riodacitos, no qual estão situados em um relevo suave ondulado, que possibilitou uma moderada à boa drenagem dentro do perfil, os Cambissolos formados nesta região apresentaram baixa fertilidade química natural decorrente da intensa lixiviação sofrida pelo solo em ambiente climático bastante úmido, bem como, devido ao material de origem conter menores quantidades de minerais ferromagnesianos e cálcicos e maiores de sílica. Por isso, os Cambissolos apresentaram

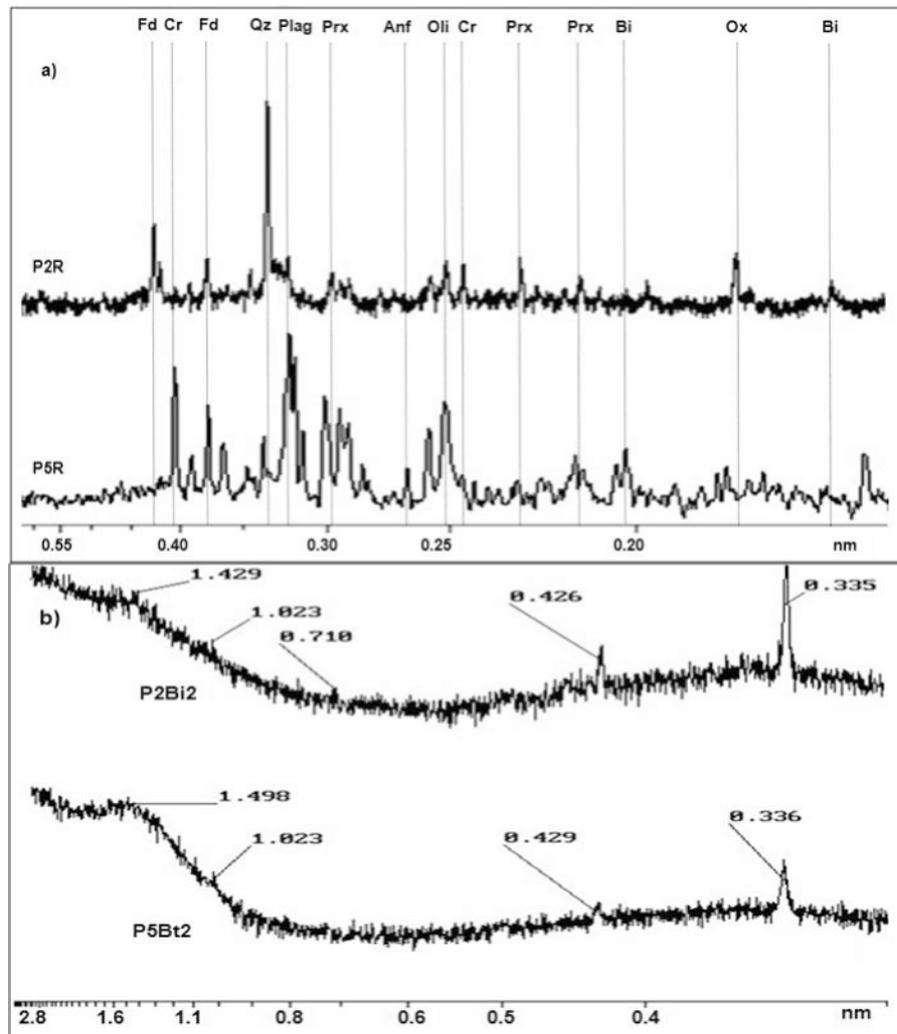


Figura 3 - Difratomogramas dos perfis P2 e P5: a) do pó das rochas matriz; b) amostras com tratamento NaOH 3,5M a quente e posterior saturação com magnésio. Qz- quartzo; Fd- feldspatos; Cr- cristobalita; Prx - piroxênios; Anf - anfibólios; Bi- biotita; Ox - óxidos Fe; Plag - plagioclásios; Oli - olivinas. Espaçamentos em nm.

reflexos mais intensos de gibbsita do que os Nitossolos, indicando que a dessilicificação foi mais expressiva nestes solos, tendendo para processo alitização.

De um modo geral, o clima da região nos últimos 3.000 anos tem passado de frio e úmido para quente e úmido no último milênio, o que favoreceu a formação de caulinita pelo processo de monossilicificação em detrimento à de gibbsita e de argilominerais 2:1 (MELFI e PEDRO, 1977). Portanto, as condições climáticas atuais não seriam propícias para a formação de esmectitas, dado os altos excedentes hídricos e os altos conteúdos de MOS.

Isto indicou que os argilominerais 2:1 precursores tenham sido formados por neogênese, através da alteração de plagioclásios calco-sódicos, piroxênios e anfibólios em condições climáticas pretéritas mais secas, e um menor fluxo lixiviante favorecendo os processos de bissialitização. Esta hipótese é plausível, considerando estudos recentes demonstrando a existência de clima mais seco do que o atual durante e após o Último Glacial Máximo ocorrido no Planalto Sul Brasileiro (BEHLING et al., 2002). Portanto, devido à forte intercalação com polímeros de Al e/ou Fe nas entrecamadas dos 2:1, bem como os interestratificados, provenientes de uma maior ação dos processos de acidólise parcial no clima úmido e frio dos últimos milênios, estes argilominerais tornaram-se mais estáveis termodinamicamente, permanecendo nestes solos ácidos e dessaturados.

Conciliado ao fato de o ambiente lixiviante não ter sido suficientemente severo a ponto de predominar a alitização, dado aos reflexos de baixa intensidade da gibbsita, os solos ácidos da região Sul do Brasil também apresentam altos teores de Al trocável e de polímeros amorfos (ALMEIDA, 2000), que juntamente à imobilização do Al nas entrecamadas dos argilominerais (JACKSON et al., 1965) e ao efeito complexante da MOS sobre a cristalização dos hidróxidos de Al, provavelmente tenham ocasionado um efeito antagônico na formação da gibbsita, reduzindo ou até mesmo inibindo a sua formação (MELFI e PEDRO, 1977).

CONCLUSÕES

A composição mineralógica das rochas intermediárias a ácidas (riodacitos) foram muito similares apresentando piroxênios, plagioclásios, quartzo, cristobalita, feldspatos e biotita, sendo que nas rochas básicas (basaltos) os reflexos foram mais intensos para os minerais plagioclásios e piroxênios e menos intensos para quartzo.

Nos Nitossolos o principal processo de alteração do material de origem foi a monossilicificação, uma vez que são as menores quantidades de gibbsita e as caulinitas são menos ordenadas. Já os Cambissolos, por estarem situados em relevo menos acidentado ocasionando um maior fluxo interno de água, tanto o processo de monossilicificação como o de alitização foram favorecidos, o que pode ser constatado pelas maiores proporções de gibbsita e caulinitas com melhor ordenamento.

A presença de argilominerais 2:1HE e de interestratificados caulinita-esmectita, sugere que a formação destes minerais tenha ocorrido por neogênese através da alteração de plagioclásios calco-sódicos, piroxênios e anfibólios em um ambiente com menor fluxo lixiviante e favorecido por processos de bissialitização. Já no clima atual mais úmido e frio, tais argilominerais sofreram paulatina intercalação com polímeros de Al e/ou de Fe tornando-se termodinamicamente mais estáveis e persistindo nos solos.

Juntamente ao efeito complexante da MOS sobre a cristalização dos hidróxidos de Al, o alumínio imobilizado nas entrecamadas dos argilominerais 2:1, resultaram nas baixas intensidades dos reflexos de gibbsita em todos os solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, J. A. et al. Amidas e hidrazina na identificação de caulinita desordenada em solos brunos subtropicais do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.16, p.169-175, 1992.
- ALMEIDA, J. A. et al. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes

- superficiais brunados do Planalto de Lages, SC. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, p.815-828, 2000.
- APARICIO, P.; GALÁN, E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. **Clays and Clays Minerals**, Clarkson. v.47, p.12-27, 1999.
- AZEVEDO, A.C. de; VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e clorita. In: ALLEONI, L.R.F.; MELO, V. F. **Química e mineralogia do solos**. v.1. 1ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 695p. p.382-418.
- BARNHISEL, R.I. BERTSCH, P.M. **Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite**. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Society of America, 1989. p.729-788. (SSSA Book Series, 1).
- BEHLING, H. South and southeast Brazilian grasslands during Late Quaternary times: a synthesis. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v.177, p.19-27, 2002.
- BOLDRINI, I. I. et al. Flora. In: BOLDRINI, I.I. (org). **Biodiversidade dos campos do Planalto das Araucárias**. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 2009, p.39-94 (Série Biodiversidade, 30).
- BORTOLUZZI, E.C. et al. Interestratificado caulinita-esmectita em um Argissolo desenvolvido a partir de rocha sedimentar do Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, p.1291-1300, 2007.
- BROWN, G.; BRINDLEY, G.W. X ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. (eds). **Cristal structures of clay minerals and their X ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. 495p.
- BÜHMANN, C.; GRUBB, P.L.C.A. Kaolin-smectite interestratification sequence from a red and black complex. **Clay and Clay Minerals**, Clarkson, v.26, p.343-358, 1991.
- CLEMENTE, C. A.; AZEVEDO, A. C. Mineral weathering in acid saprolites from subtropical, Southern Brazil. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.64, p.601-607, 2007.
- CORRÊA, J. **Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encostas basálticas do Estado de Santa Catarina**. 2003. 146f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2003.
- DIXON, J.B. Kaolin and Serpentine Group Mineral. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.) **Minerals in soil environments**. Madison: SSSA, 1989. p.467-526.
- EMBRAPA. CNPS. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2ª ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2006, 306p.
- GEOBANK – CPRM. **Mapa geológico do estado do Rio Grande do Sul**. Serviço Geológico do Brasil, 2010. Disponível em: <<http://geobank.sa.cprm.gov.br/pls/publico/>>. Acesso em 12 jan. 2010.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis: advanced course**. 2.print. 1965. 991p. (Mimeo).
- KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N. et al. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v.3, p.1-54, 2003.
- KAMPF, N., SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.29, p.27-39, 1983.
- KÄMPF, N. et al. Estrutura básica de argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas em Latossolos Bruno do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.19, p.185-190, 1995.
- KARATHANASIS, A. D. Compositional and solubility relationships between aluminum-hydroxyinterlayered soil-smectites and vermiculites. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, p.1500-1508, 1988.
- KER, J. C.; RESENDE, M. Caracterização química e mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.14, p.215-225, 1990.
- KER, J.C. et al. Pedologia: Levantamento

exploratório de solos. In: BRASIL – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento de Recursos Naturais**. Vol. 33, Folha SH 22, Porto Alegre e parte das folhas SH 21 e SI 22 Lagoa Mirim. Rio de Janeiro, 1986. p. 405-540.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionitecitrate system buffered with sodium bicarbonate. **Proceedings Clays and Clay Mineral Conference**, London, v.7, p.317-327, 1960.

MELFI, A. J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1: Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeoquímica. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.7, p.271-286, 1977.

MELO, V. F. et al. Métodos de concentração de minerais 2:1 secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios X. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.33, p.527-539, 2009.

NARDY, A, J, R. et al. As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.38, p.178-195, 2008.

QUEIROZ, S.B., KLAMT, E. Mineralogia e gênese de Brunizém Avermelhado e Terra Roxa estruturada similar na encosta inferior do Nordeste do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.9, p.51-57, 1985.

SANTA CATARINA. Gabinete de Planejamento e Coordenação Geral. Subchefia de Estatística. **Atlas de Santa Catarina**. Rio de Janeiro: Aerofoto Cruzeiro, 1986. 173p.

TESKE, R. **Relações solo – litologia numa sequência de solos desenvolvidos de rochas efusivas no Planalto Sul de Santa Catarina**. 2010. 123f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2010.