

EPUSP – Engenharia Ambiental

Mineralogia



PEF-3304 Poluição de Solo

- 
- Solos são meios porosos criados na superfície terrestre por processos de intemperismo derivados de fenômenos biológicos, geológicos e hidrológicos.
 - Do ponto de vista químico, são sistemas biogeoquímicos abertos, formados por diversos componentes, contendo sólidos, líquidos e gases.
 - Sistemas abertos: solos trocam matéria e energia com a atmosfera, biosfera e hidrosfera (água, ar, biomassa, energia).

- 
- Todos os solos se originam do intemperismo das rochas que constituem a crosta terrestre.
 - Podem ser formados “in situ” (solos residuais) ou depositados após transporte por ação da gravidade, água ou vento (solos sedimentares).
 - Regolito ou manto de intemperização: rocha alterada; na sua parte mais superficial inicial se dá a formação do solo.



Intemperismo

- Intemperismo físico e químico (desagregação e decomposição)
- Intemperismo é o responsável pelo desenvolvimento morfológico dos horizontes do solo e pela mineralogia da fração argila do solo.



Intemperismo

- Ação do calor do sol, chuvas e de organismos sobre a crosta terrestre.
- Intemperismo físico (desagregação) e intemperismo químico (decomposição).
- Principais fatores: clima, relevo, fauna, flora, rocha e o tempo de exposição aos agentes do intemperismo.



Intemperismo

- Físico: processos térmicos e mecânicos que provocam a fragmentação ou desagregação da rocha, sem que ocorram alterações químicas ou mineralógicas
- Químico: reações químicas que alteram os minerais originais das rochas.
- Adicionalmente, pode ocorrer a participação de organismos vivos ou de matéria orgânica decomposta nesses processos, tanto nos esforços que desagregam as rochas como nas reações químicas dos minerais.



Intemperismo físico

- Os processos de intemperismo físico provocam tensões no interior da rocha que superam sua resistência, causando rupturas. Essas fraturas surgem principalmente devido a alívio de tensões e variações de temperatura; posteriormente, podem ser alargadas e aprofundadas pelo congelamento de água, precipitação de cristais ou pressão de raízes de plantas em crescimento. As rochas acabam por fragmentar-se em grãos ou lascas, que podem ainda ser reduzidos a partículas menores pelas intempéries. Esses fragmentos podem permanecer no local ou ser transportados pela chuva, vento ou gravidade.



Intemperismo químico

- Processos que alteram a composição química e mineralógica das rochas, atacando os minerais primários (aqueles presentes nas rochas) e formando novos minerais, denominados secundários.
- A água é o principal agente: a água de chuva é geralmente ácida devido à dissolução do gás carbônico da atmosfera e, ao infiltrar pelo subsolo, é adicionalmente acidificada pelos ácidos orgânicos provenientes da matéria orgânica. Ao percolar pelo subsolo, portanto, a água dissolve minerais.
- Minerais primários são transformados e também se formam outros minerais por precipitação (a água do solo pode apresentar elevadas concentrações de elementos dissolvidos).



Contribuição de organismos vivos

- De bactérias e fungos até plantas e animais.

Exemplos:

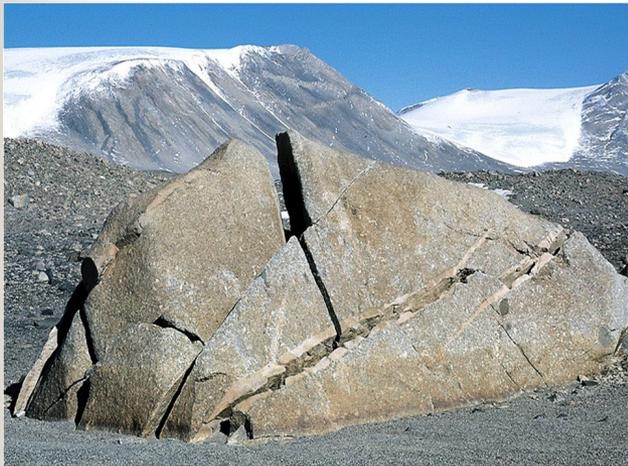
- crescimento de plantas e raízes nas fraturas das rochas pode gerar elevadas pressões.
- secreções das atividades orgânicas de líquens e algas causam solubilização das rochas
- fracionamento de minerais e rochas ocasionados por pequenos animais ou pelo crescimento e penetração de raízes em fendas de solos e rochas
- dissolução de CO_2 da respiração dos organismos na água
- quelatação, processo pelo qual um composto químico (quelato) é formado por um íon metálico (por exemplo, cátions metálicos da estrutura cristalina dos minerais constituintes de uma rocha) ligado por ligações químicas covalentes a compostos orgânicos.



Transporte

- Erosão e sedimentação
- Tectonismo x aplainamento da superfície terrestre
- Processos mecânicos e químicos
- Gravidade, água, gelo, vento, microrganismos

Exemplos

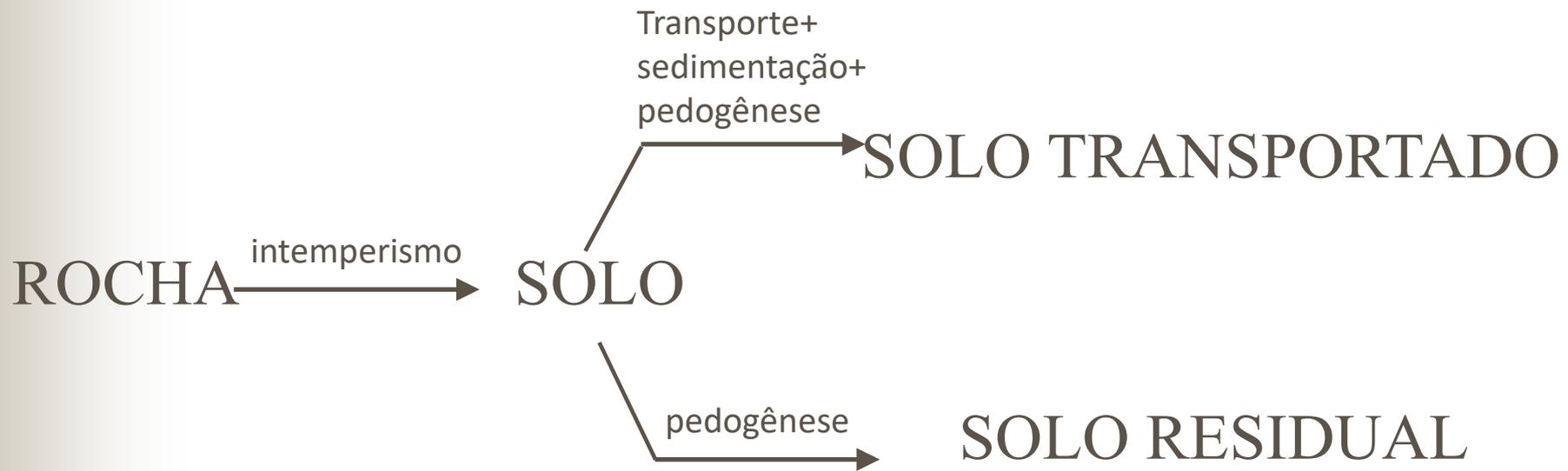




Pedogênese

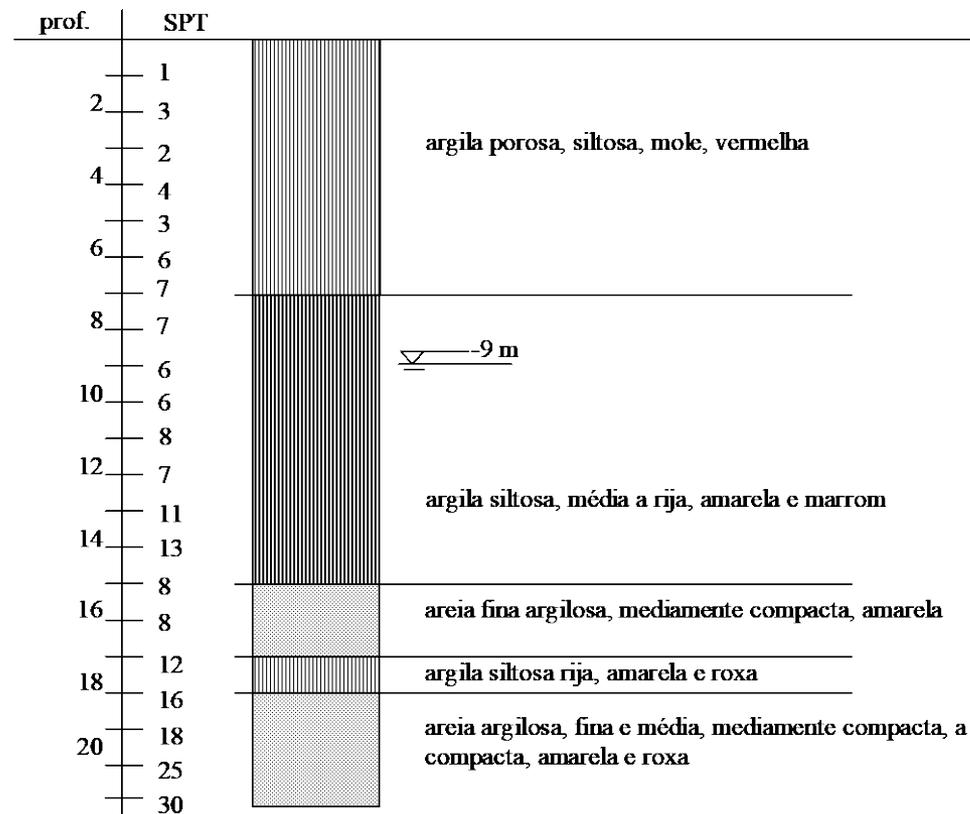
- Formação da estrutura do solo na região mais próxima à superfície
- Reorganização, adição, remoção, transferência, transformação dos minerais formadores do solo
- Formação de horizontes ou camadas

Formação dos solos



Perfil do subsolo

- Perfil geotécnico é o conjunto de camadas ou horizontes da superfície até a rocha em corte vertical.



Elemento	Solo (µg/g)	Crosta (µg/g)	FE	Elemento	Solo (µg/g)	Crosta (µg/g)	FE
O	490000	474000	1.0	F	950	430	2.2
Si	310000	277000	1.1	Sr	240	370	0.65
Al	72000	82000	0.88	S	1600	260	6.2
Fe	26000	41000	0.63	Zr	230	190	1.2
Ca	24000	41000	0.59	V	80	160	0.50
Na	12000	23000	0.52	Cl	100	130	0.77
Mg	9000	23000	0.39	Cr	54	100	0.54
K	15000	21000	0.71	Rb	67	90	0.74
Ti	2900	5600	0.52	Ni	19	80	0.24
P	430	1000	0.43	Zn	60	75	0.80
Mn	550	950	0.58	Cu	23	50	0.50
Ba	580	500	1.2	Nd	46	38	1.2
C	25000	480	52	La	37	32	1.2

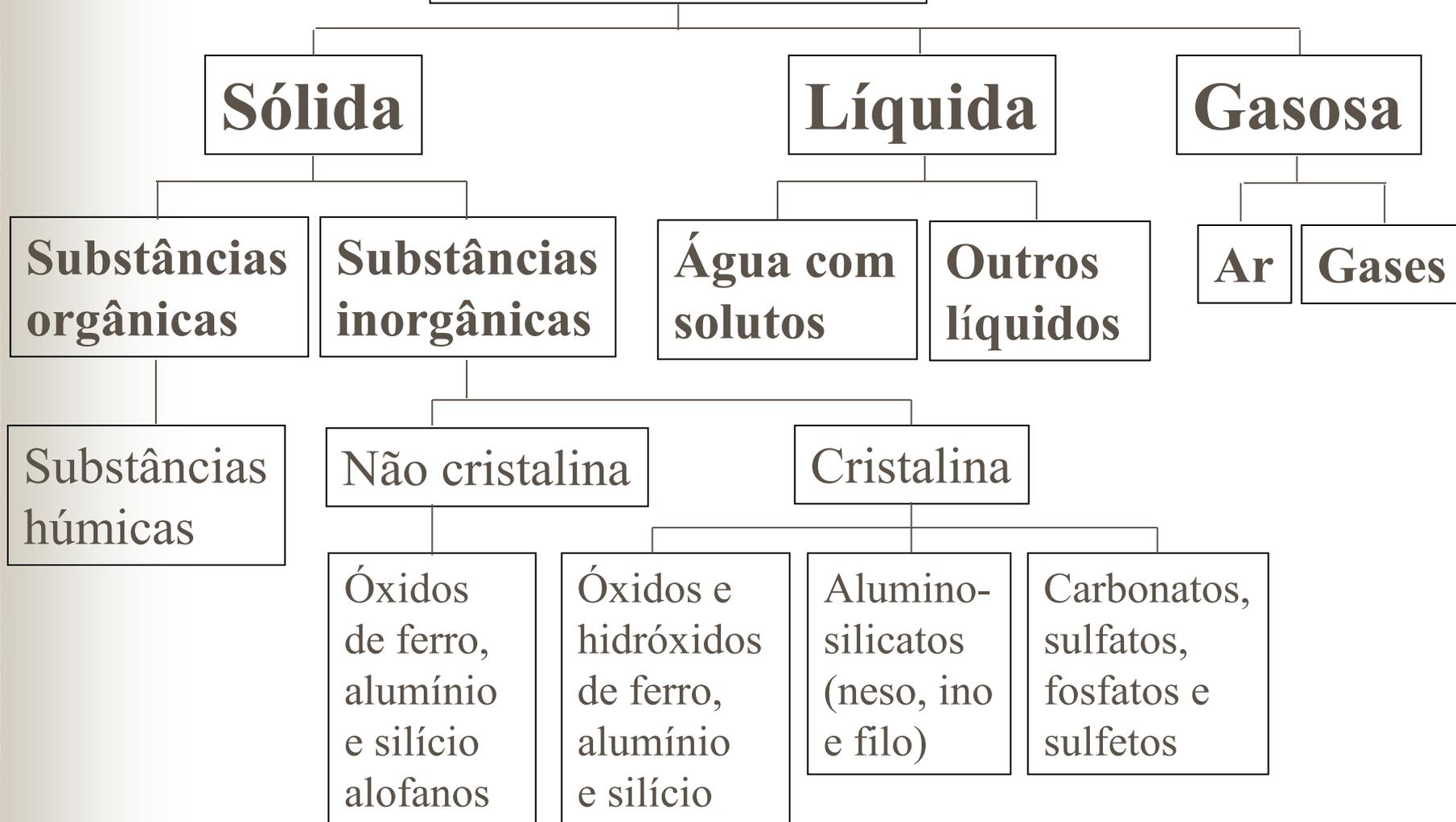
Elemento	Solo (µg/g)	Crosta (µg/g)	FE	Elemento	Solo (µg/g)	Crosta (µg/g)	FE
Y	25	30	0.83	U	2.7	2.4	1.1
N	2000	25	80	Sn	1.3	2.2	0.59
Li	24	20	1.2	Ge	1.2	1.8	0.67
Nb	11	20	0.55	Mo	0.97	1.5	0.65
Co	9.1	20	0.46	As	7.2	1.5	4.8
Ga	17	18	0.94	Br	0.85	0.37	2.3
Sc	8.9	16	0.56	Sb	0.66	0.20	3.3
Pb	19	14	1.4	I	1.2	0.14	8.6
Th	9.4	12	0.78	Cd	0.35	0.11	3.2
B	33	10	3.3	Ag	0.05	0.07	0.71
Cs	4.0	3.0	1.3	Se	0.39	0.05	7.8
Be	0.92	2.6	0.35	Hg	0.09	0.05	1.8



Elementos-traço

- qualquer elemento químico cuja concentração na fase sólida é menor ou igual a 100 mg/kg
- minerais do solo são reservatórios para esses elementos, liberando-os na água do solo lentamente por ação do intemperismo
- Nos minerais primários: B, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Pb
como constituintes dos minerais (B na turmalina, Ti no rutilo) ou por substituição isomórfica (Ni substituindo Fe em olivinas, piroxênio, anfibólios e micas).

Fases do solo



(Yong et al., 1992)



Substâncias húmicas

- Materiais orgânicos escuros, transformados por ação microbiana, que persistem ao longo do desenvolvimento do perfil
- Ácido húmico: $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S$
- Ácido fúlvico: $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$
- relativamente a organismos vivos e biomoléculas: enriquecimento de C e empobrecimento de N



Mineral

- Mineral é um elemento ou composto químico que ocorre na natureza formado por um processo geológico.
- Os minerais são classificados pela natureza e pelo arranjo dos átomos.



Minerais mais comuns

- Primários: herdados da rocha-matriz
quartzo, feldspato, mica, anfibólio, piroxênio, olivina
- Índices: altamente resistentes ao intemperismo
epídoto, turmalina, zircão, rutílio
- Secundários: transformação dos minerais primários pelo intemperismo
caulinita
esmectita, vermiculita, clorita
gibbsita, goethita, hematita, limonita
calcita, gipsita



Mineral

Classificação por natureza:

- carbonatos
- fosfatos
- silicatos
- óxidos

Os silicatos representam 90% dos minerais.



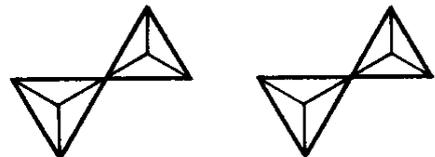
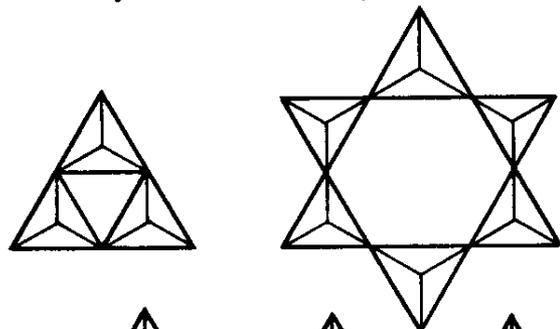
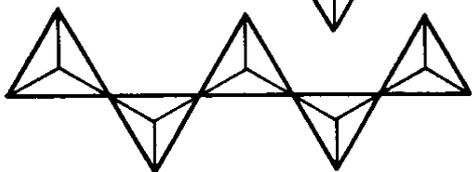
Mineral

Classificação por arranjo dos silicatos:

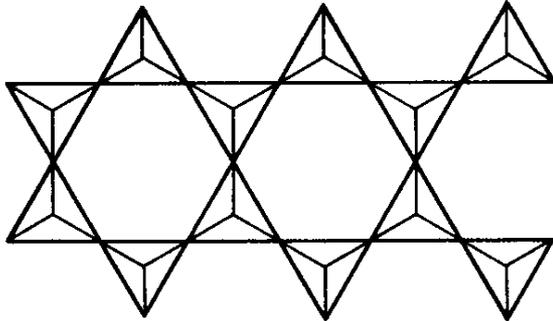
- Tetraedros independentes (zircônio)
- Tetraedros duplos
- Anéis (berilo)
- Cadeias simples
- Cadeias duplas
- Folhas (argilo-minerais)
- “Frameworks” (quartzo).

Há relação entre o arranjo atômico e as propriedades físicas, químicas e óticas do mineral.

Table 4.2 The Silicate Structures

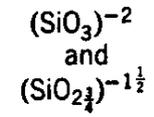
Structural Group	Diagrammatic Representation	No. Shared Oxygens per Silicon	Oxygen to Silicon Ratio	Si-O Unit and Charge	
Independent tetrahedrons		0	4:1	$(\text{SiO}_4)^{-4}$	Zircon
Double tetrahedrons		1	7:2	$(\text{SiO}_{3\frac{1}{2}})^{-3}$	Akermanite
Rings		2	3:1	$(\text{SiO}_3)^{-2}$	Beryl
Chains Single		2	3:1	$(\text{SiO}_3)^{-2}$	Enstatite

Double



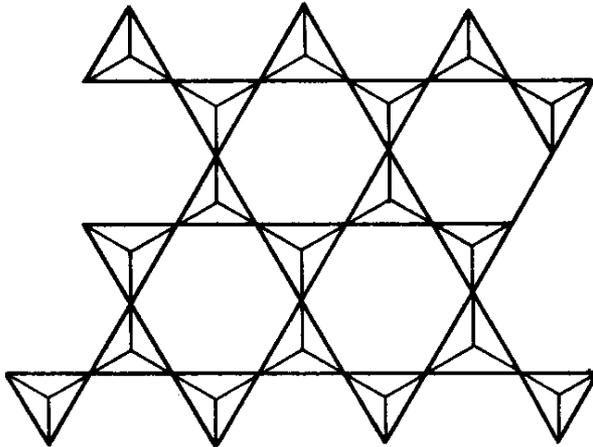
$2\frac{1}{2}$

11:4



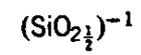
Tremolite

Sheets



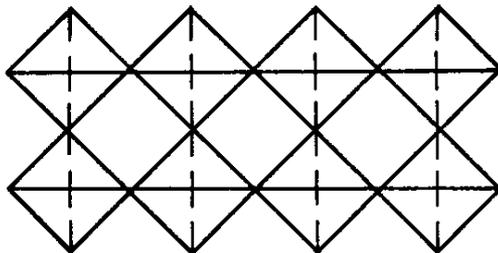
3

5:2



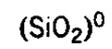
Pyrophyllite

Frameworks



4

2:1



Quartz



Fig. 1. Galena (010). cubic



Fig. 2. Fluorite (111). octahedral



Fig. 3. Sphalerite (011).



Fig. 4. Calcite (1011). rhombohedral

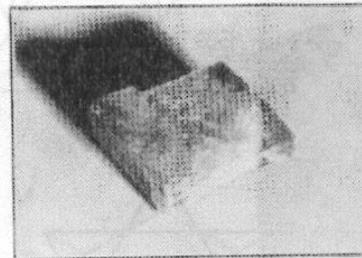


Fig. 5. Barite (001), (110).
pinacoidal prismatic

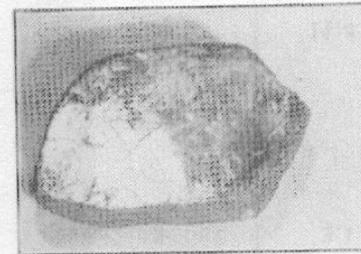


Fig. 6. Topaz (001).
pinacoidal

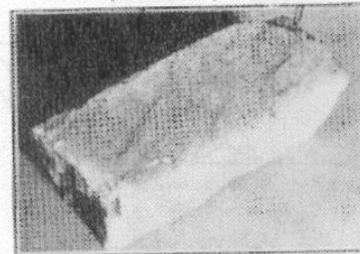


Fig. 7. Feldspar (001), (010).
pinacoidal cubic

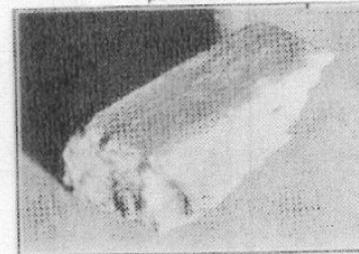


Fig. 8. Scapolite (110) and minor (010).
prismatic cubic

Figure 2.3 Examples of some common crystals. $\{hkl\}$ are cleavage plane indices. From *Dana's Manual of Mineralogy*, by C. S. Hurlbut, 16th Edition. Copyright © 1957 by John Wiley & Sons. Reprinted with permission from John Wiley & Sons

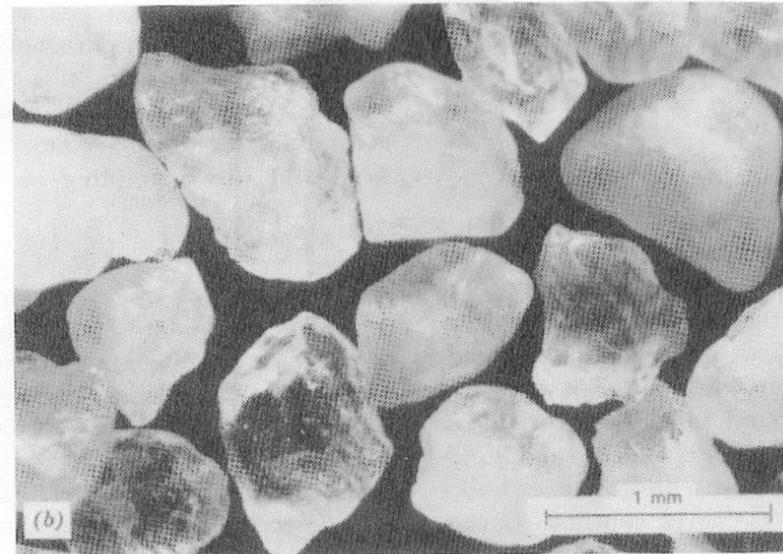
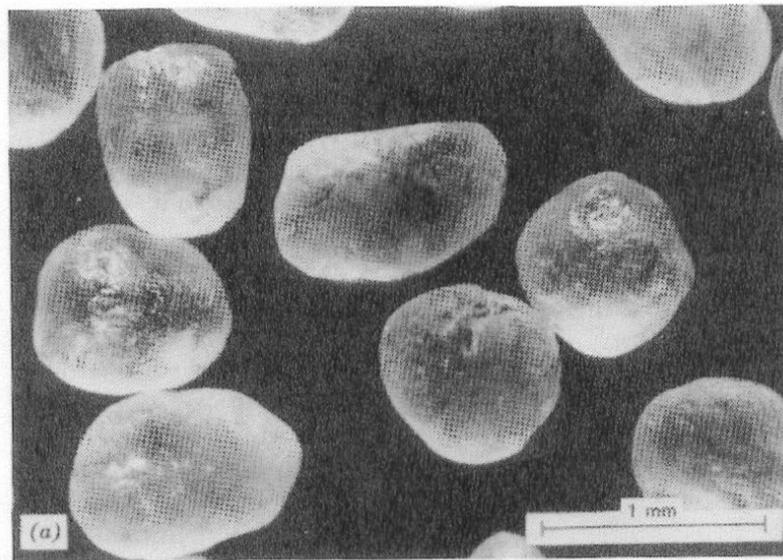
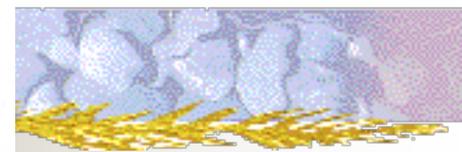


Figure 3.3 Photomicrographs of sand and silt particles from several soils (a) Ottawa standard sand (courtesy of K. L. Lee). (b) Monterey sand (courtesy of K. L. Lee). (c) Sacramento River sand. (d) Eliot sand (courtesy of K. L. Lee). (e) Lunar soil mineral grains (photo courtesy Johnson Space Center). Squares in background area are 1×1 mm. (f) Recrystallized breccia particles from lunar soil (photo courtesy of Johnson Space Center). Squares in background grid are 1×1 mm.



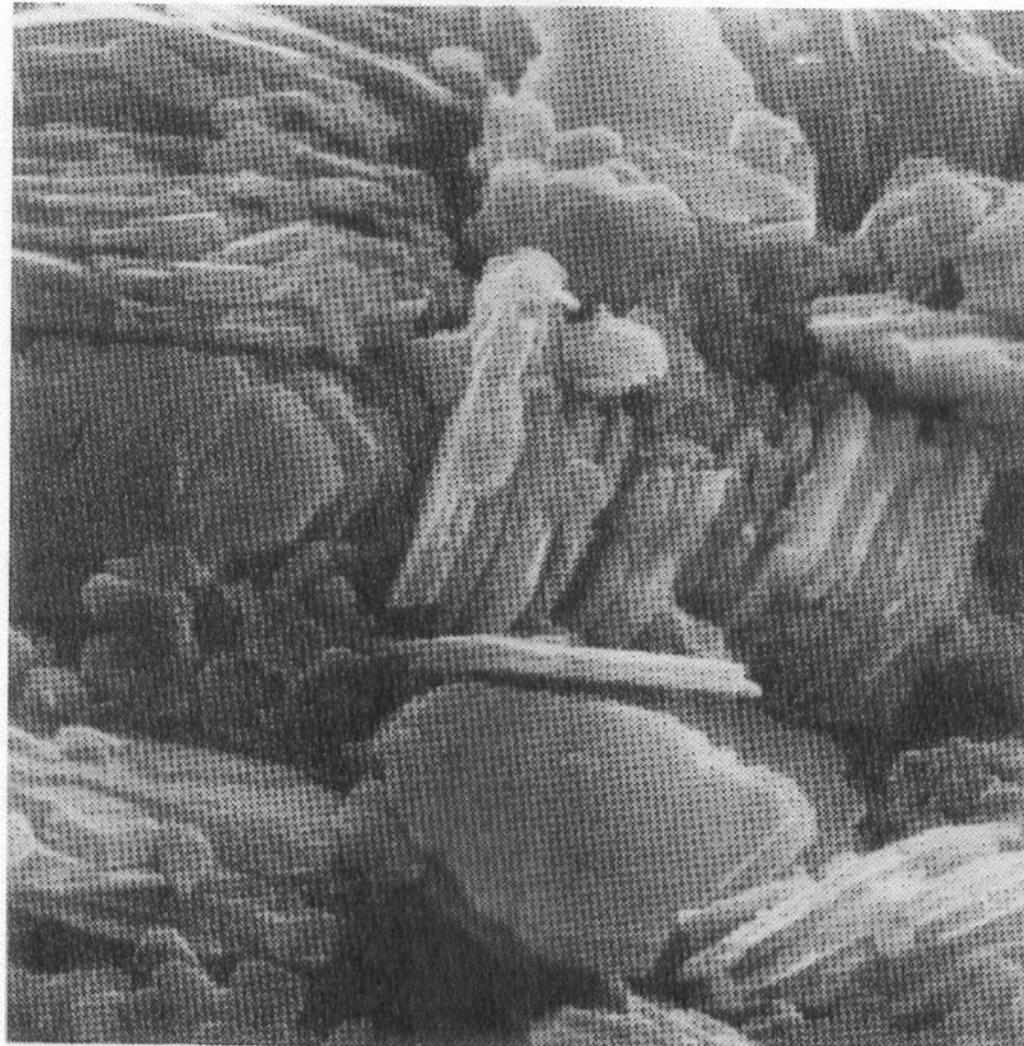
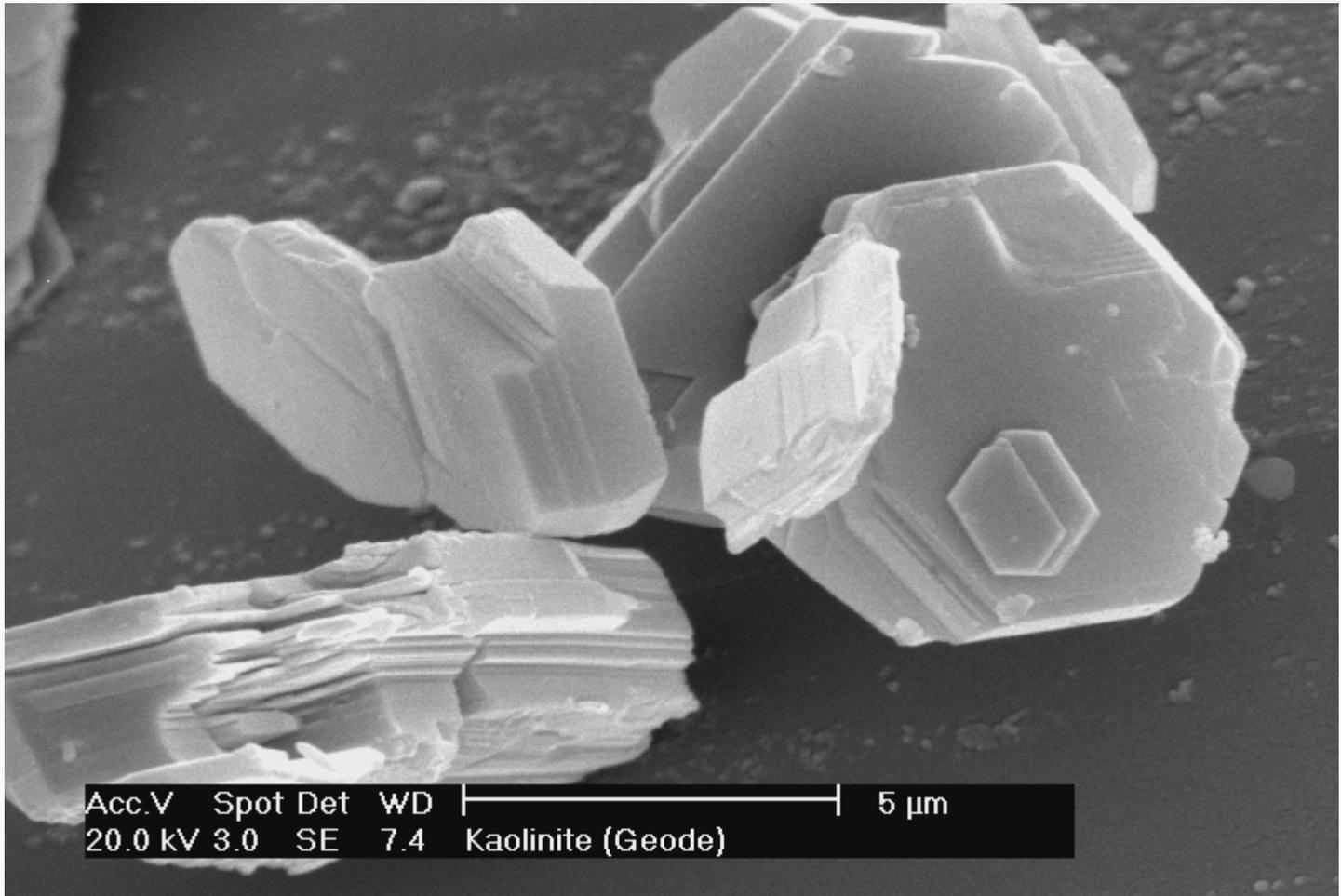


Figure 3.13 Electron photomicrograph of well-crystallized kaolinite from St. Austell, Cornwall, England. Picture width is $17\ \mu\text{m}$ (Tovey, 1971).



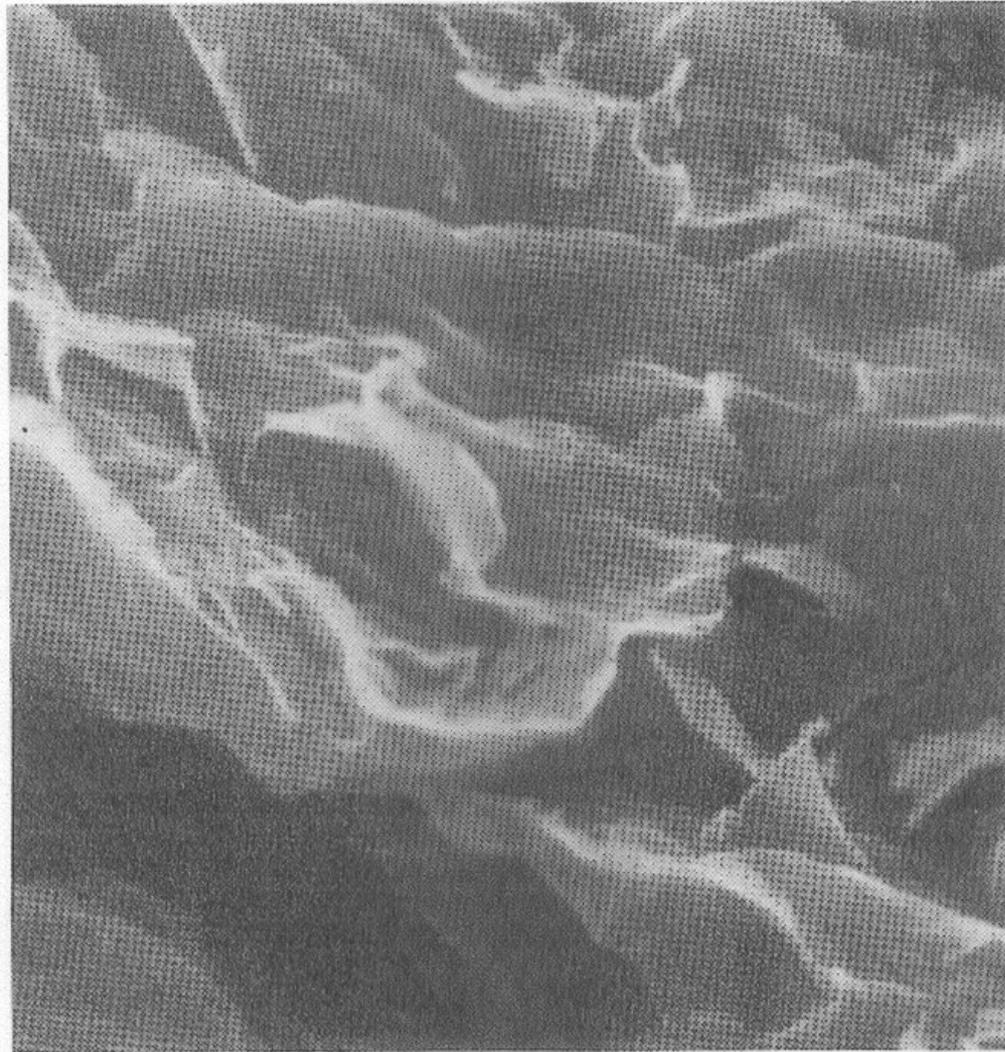
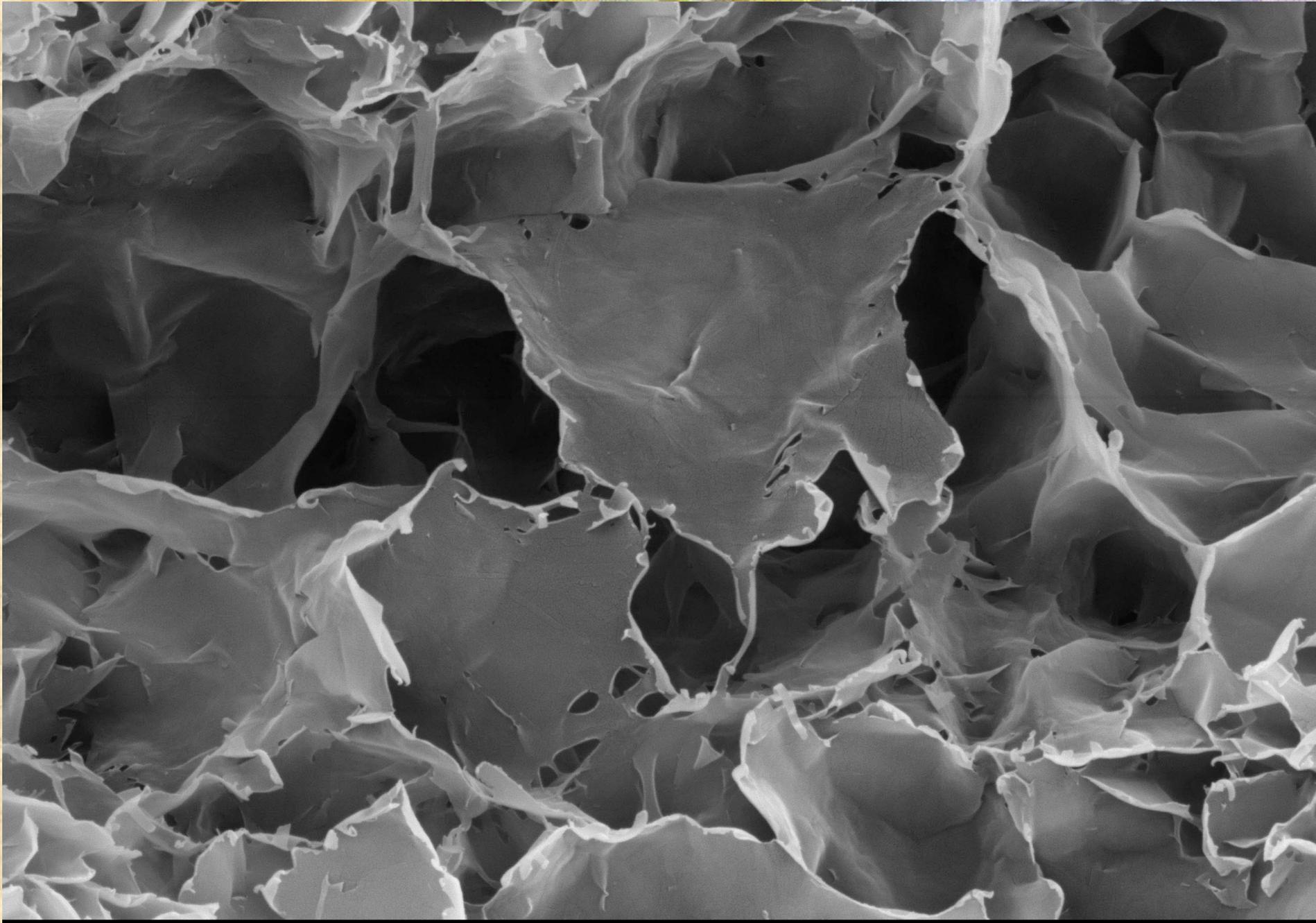
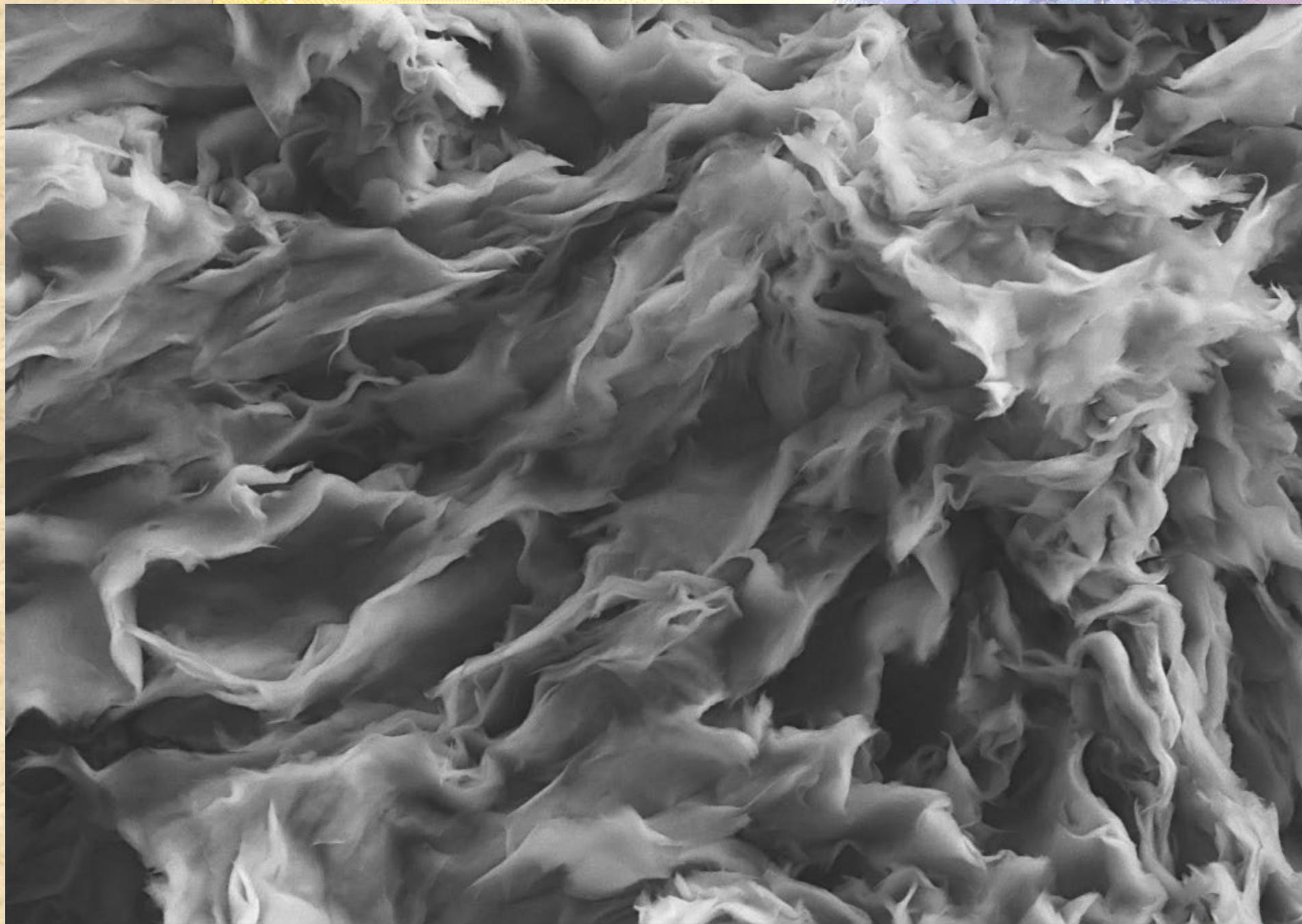


Figure 3.18 Electron photomicrograph of montmorillonite (bentonite) from Clay Spur, Wyoming. Picture width is $7.5 \mu\text{m}$ (Tovey, 1971).





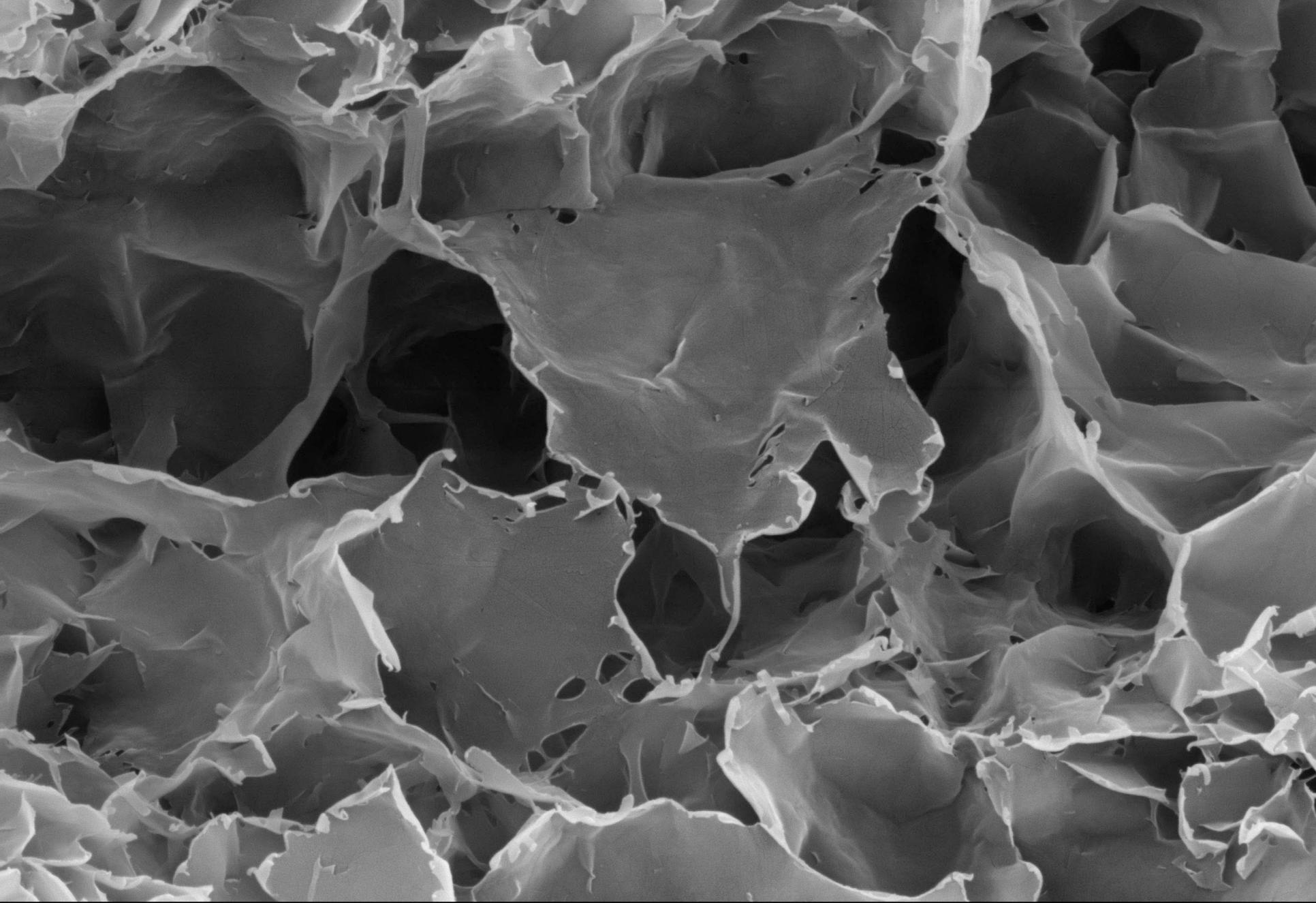
1 μm

File Name = Non-15_04.tif

5.00 kV

SE2

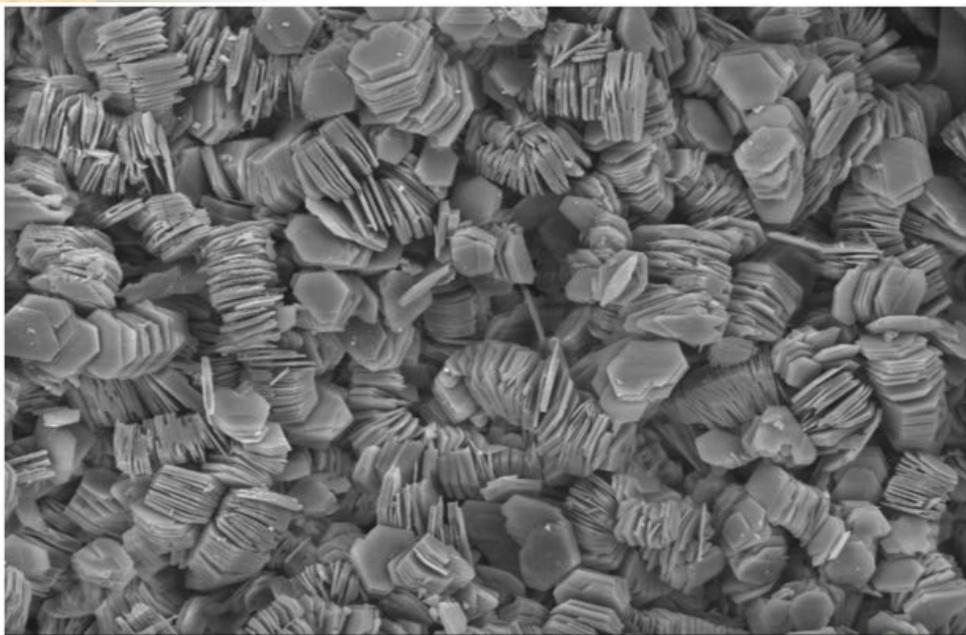
WD = 2.9 mm



1 μm



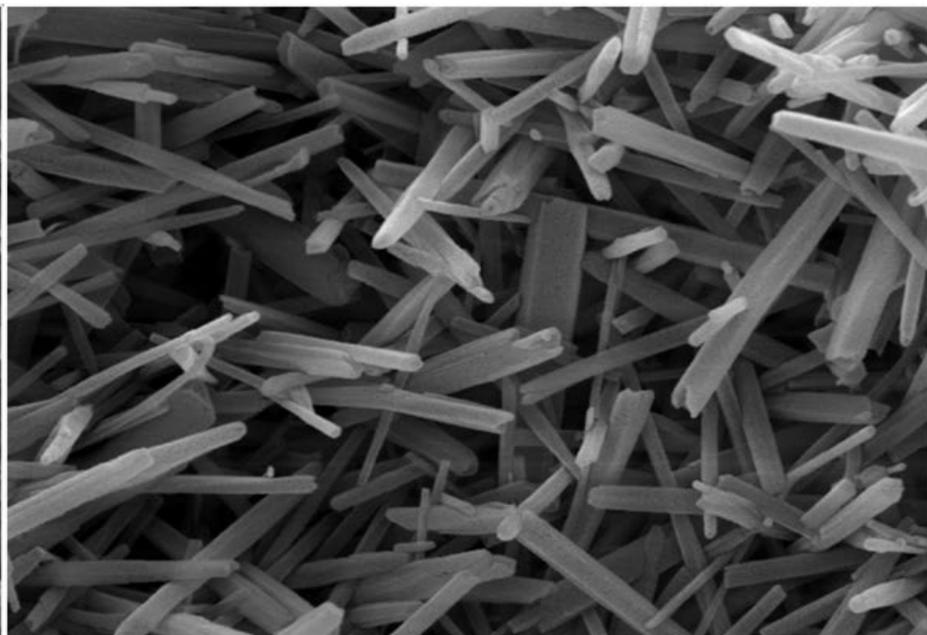
Figure 3.14 Electron photomicrograph of halloysite from Bedford, Indiana. Picture width is 2 μm (Tovey, 1971).



15.00 kV AsB WD = 7.3 mm



The James Hutton Institute

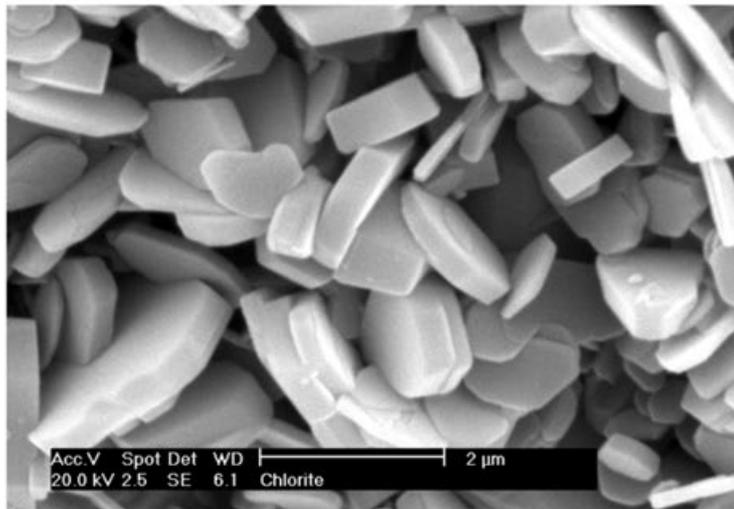


THE MACAULAY INSTITUTE

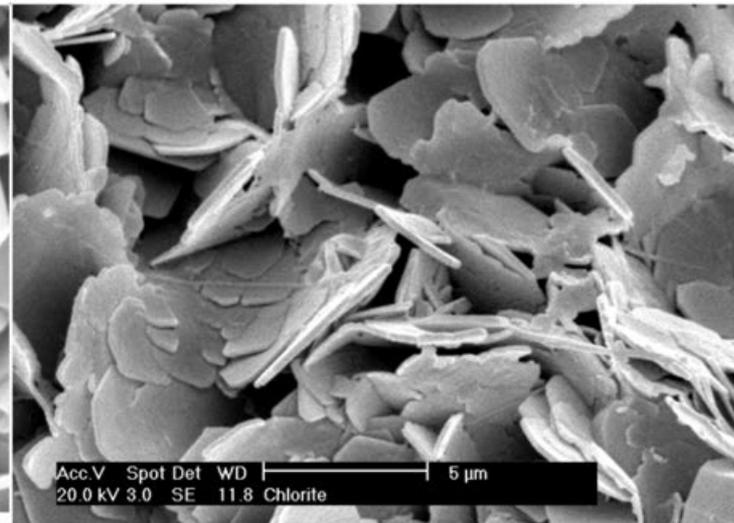
1 μ m

Kaolinite in Jurassic Sandstone, North Sea, (polytype confirmed by XRD). Field of view \sim 150 μ m. Photo courtesy of Evelyne Delbos, The James Hutton Institute.

Halloysite from China. Field of view \sim 6 μ m wide, Photo courtesy Evelyne Delbos, James Hutton Institute.

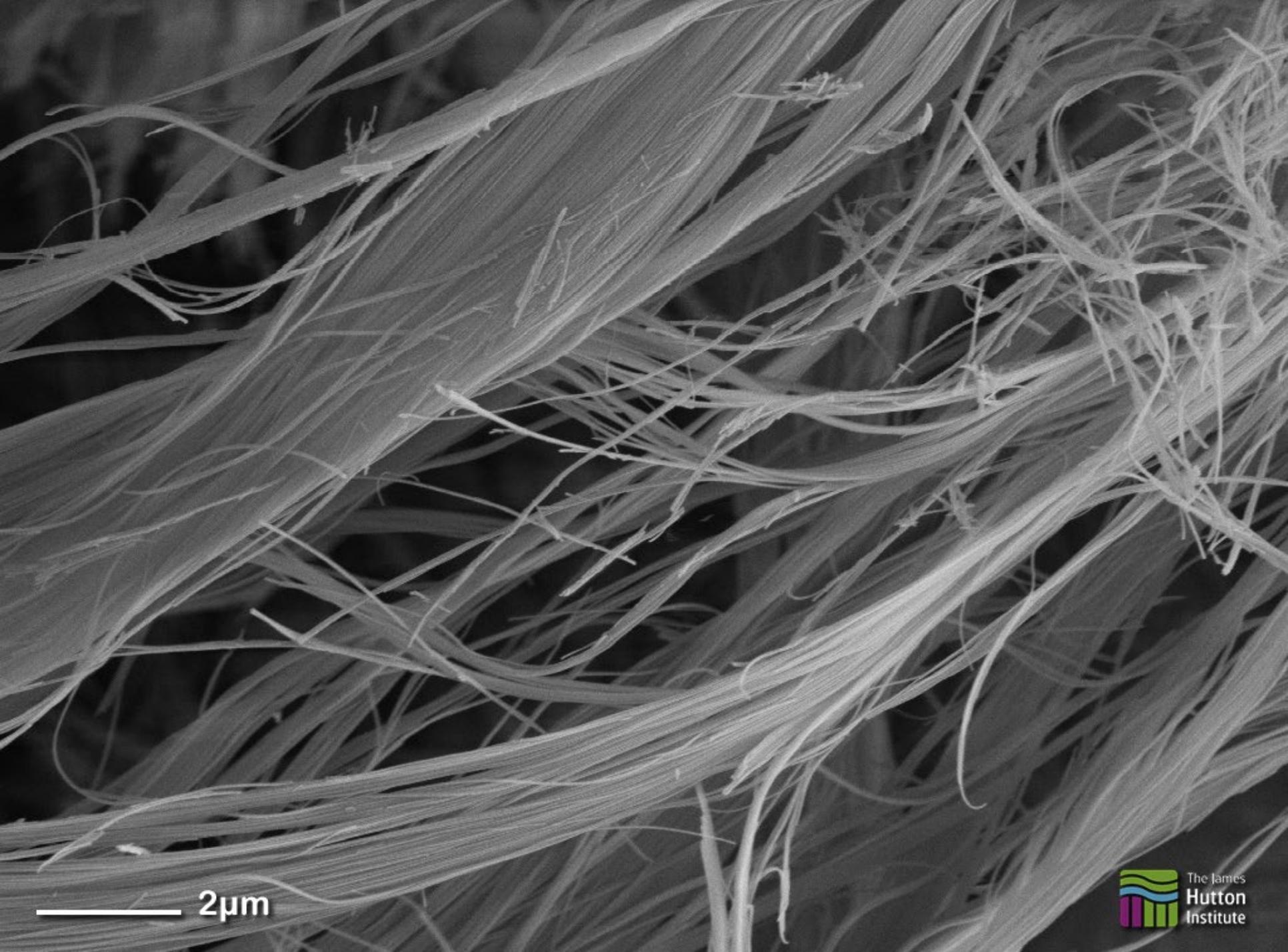


Fe-rich chlorite, Spiro Sandstone, Arkoma Basin, Oklahoma, USA ('Chlo-28', Macaulay Collection, sample obtained from Christoph Spötli). Field of view = 8 µm wide. Photo courtesy M. Roe, Macaulay Institute

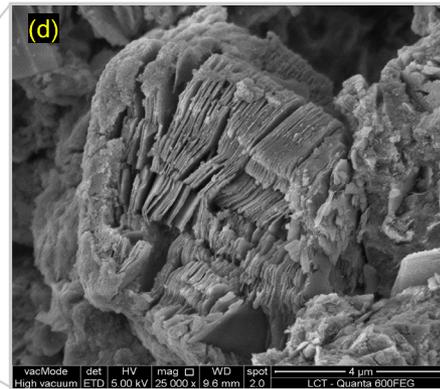
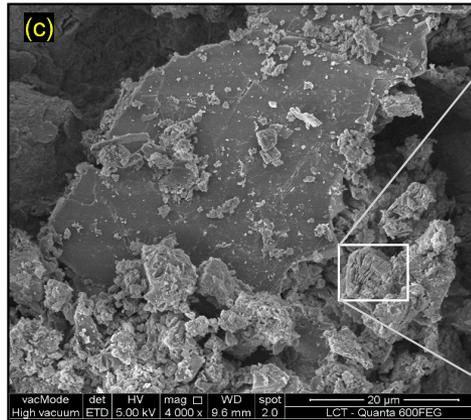
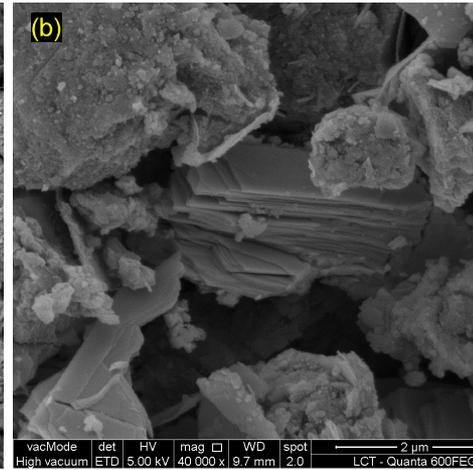
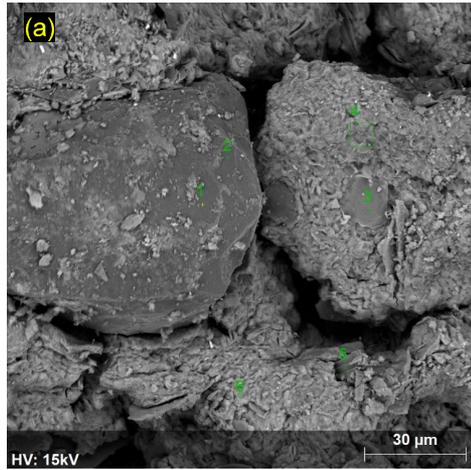


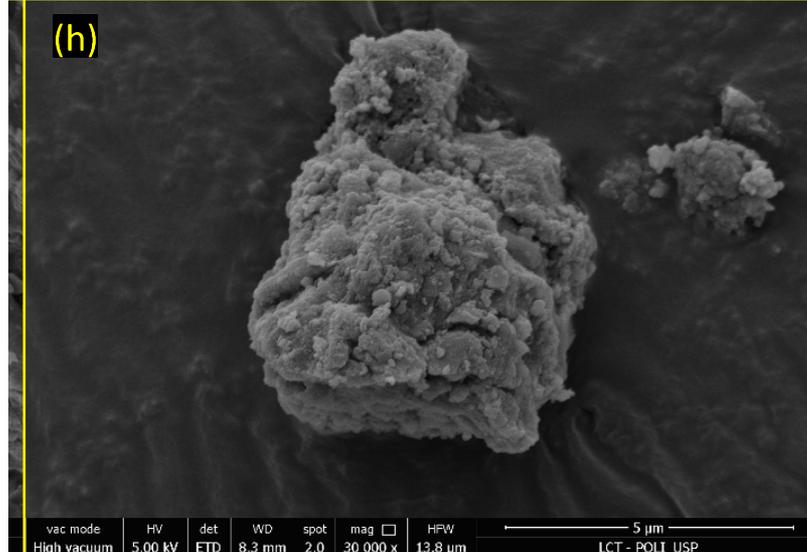
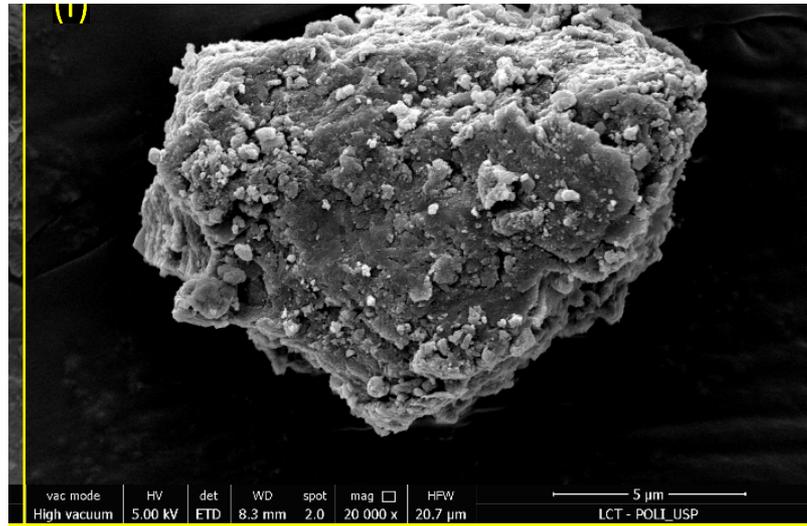
Mg-rich chlorite, Rotliegend, Northern Germany. Field of view = 23 µm wide. Photo courtesy of M. Roe, Macaulay Institute

Figura 3.10 – Microscopia eletrônica da clorita (A) rica em ferro, (B) rica em magnésio.
Fonte: “*Images of Clay Archive*” da *Mineralogical Society of Great Britain & Ireland* e *The Clay Minerals Society*, disponível em: (<https://www.minersoc.org/images-of-clay.html>).



2µm







Argilo-minerais

- Estruturas de folhas
- Unidades básicas: tetraedro de silício, octaedro de alumínio, octaedro de magnésio

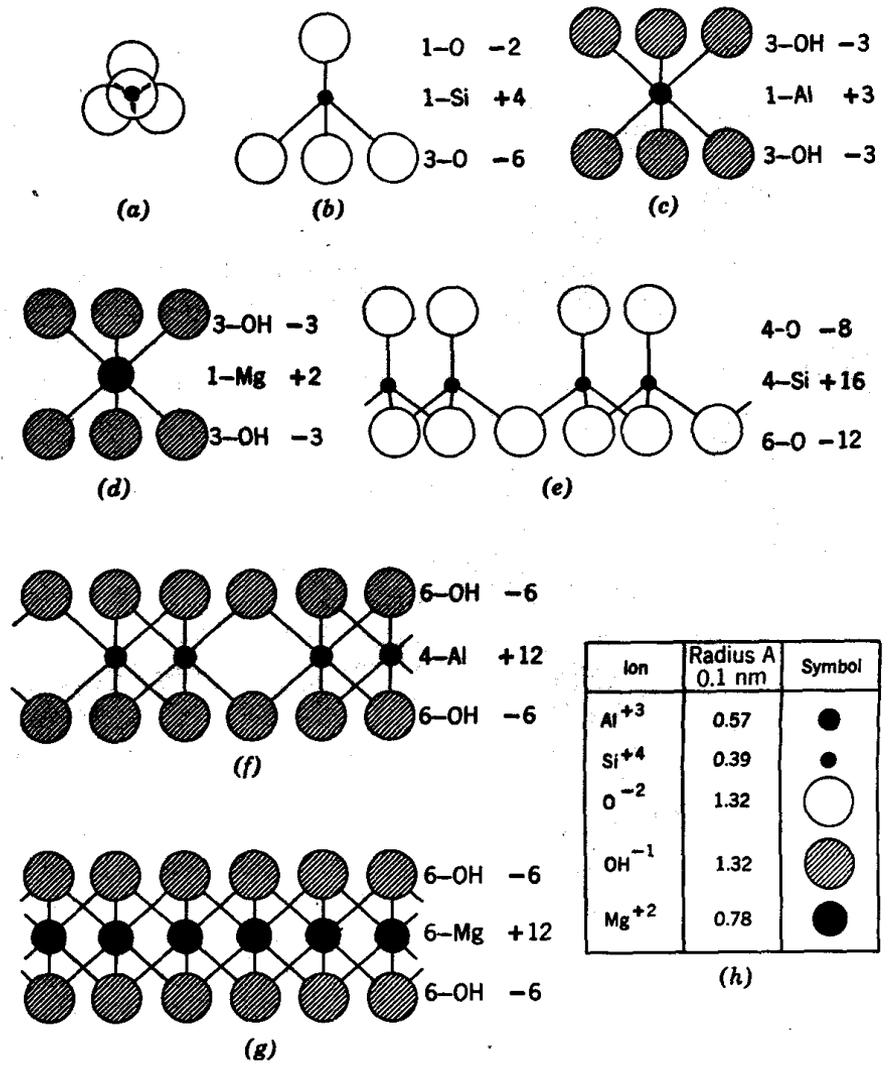


Fig. 4.6 Basic silicate units. (a) and (b) Silicon tetrahedron. (c) Aluminum octahedron. (d) Magnesium octahedron. (e) Silica. (f) Gibbsite. (g) Brucite.



Argilo-minerais

- Unidades básicas de silicatos que formam os argilo-minerais: tetraedro de sílica, octaedros de alumínio e magnésio. Esses poliedros não são eletricamente neutros e não existem isolados.
- A combinação de tetraedros de sílica forma uma camada de sílica. Os octaedros de alumínio e magnésio formam, respectivamente, camadas de gibbsita e brucita.

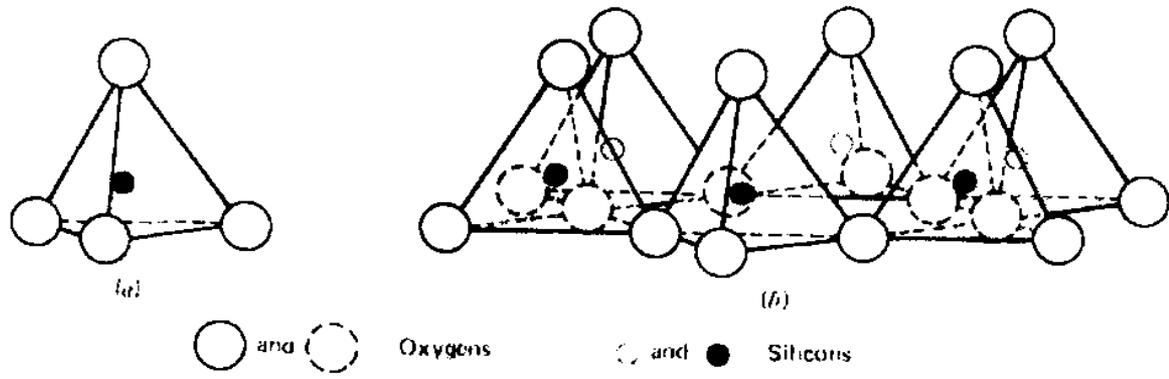


Figure 3.5 Silicon tetrahedron and silica tetrahedra arranged in a hexagonal network.

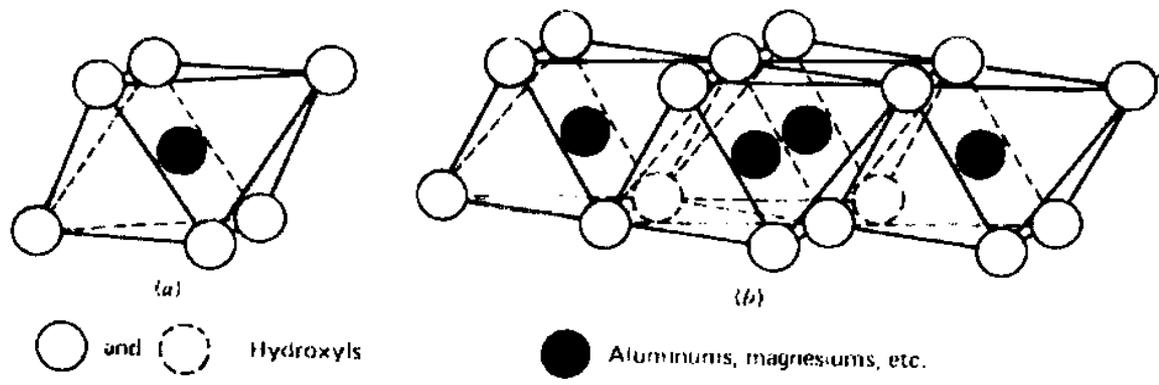


Figure 3.6 Octahedral unit and sheet structure of octahedral units.



Argilo-minerais

- Os argilo-minerais são formados por folhas, compostas de 2 ou 3 camadas.
- Um conjunto de folhas forma uma partícula de argilo-mineral.
- Exemplos:
 - A caulinita é formada por 115 folhas, sendo cada folha formada por 2 camadas (sílica e gibbsita).
 - A serpentina é formada por folhas de 2 camadas (brucita e sílica).
 - A montmorilonita é formada por folhas com 3 camadas (sílica, gibbsita e sílica).

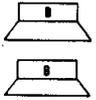
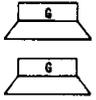
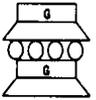
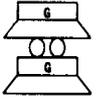
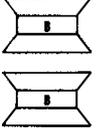
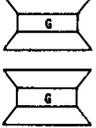
Mineral	Structure Symbol	Isomorphous Substitution (nature and amount)	Linkage between Sheets (type and strength)	Specific Surface (m ² /g)	$\frac{1}{\text{Charge Density}} (\text{\AA}^2/\text{ion})$	Potential Exchange Capacity (me/100 g)	Actual Exchange Capacity (me/100 g)	Particle Shape	Particle Size
Serpentine		none	H-bonding + secondary valence			1	1	Platy or fibrous	
Kaolinite		Al for Si 1 in 400	H-bonding + secondary valence	10-20	83	3	3	Platy	$d = 0.3 \text{ to } 3 \mu\text{m}$ thickness $= \frac{1}{3} \text{ to } \frac{1}{10} d$
Halloysite (4H ₂ O)		Al for Si 1 in 100	Secondary valence	40	55	12	12	Hollow rod	OD = 0.07 μm ID = 0.04 μm $L = 0.5 \mu\text{m}$
Halloysite (2H ₂ O)		Al for Si 1 in 100	Secondary valence	40	55	12	12	Hollow rod	OD = 0.07 μm ID = 0.04 μm $L = 0.5 \mu\text{m}$
Talc		none	Secondary valence			1	1	Platy	
Pyrophyllite		none	Secondary valence			1	1	Platy	

Fig. 4.11 Sheet silicate minerals.

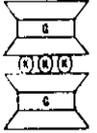
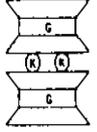
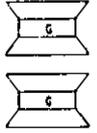
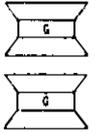
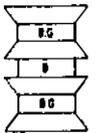
Muscovite		Al for Si 1 in 4	Secondary valence + K linkage			250	5-20	Platy	
Vermiculite		Al, Fe, for Mg Al for Si	Secondary valence + Mg linkage	5-400	45	150	150	Platy	$t = \frac{1}{10}d$ to $\frac{1}{30}d$
Illite		Al for Si, 1 in 7 Mg, Fe for Al Fe, Al for Mg	Secondary valence + K linkage	80-100	67	150	25	Platy	$d = 0.1$ to $2 \mu\text{m}$ $t = \frac{1}{10}d$
Montmorillonite		Mg for Al, 1 in 6	Secondary valence + exchangeable ion linkage	800	133	100	100	Platy	$d = 0.1$ to $1 \mu\text{m}$ $t = \frac{1}{100}d$
Nontronite		Al for Si, 1 in 6	Secondary valence + exchangeable ion linkage	800	133	100	100	Lath	$l = 0.4$ to $2 \mu\text{m}$ $t = \frac{1}{100}l$
Chlorite		Al for Si, Fe, Al for Mg	Secondary valence + brucite linkage	5-50	700	20	20	Platy	

Fig. 4.11 Sheet silicate minerals.

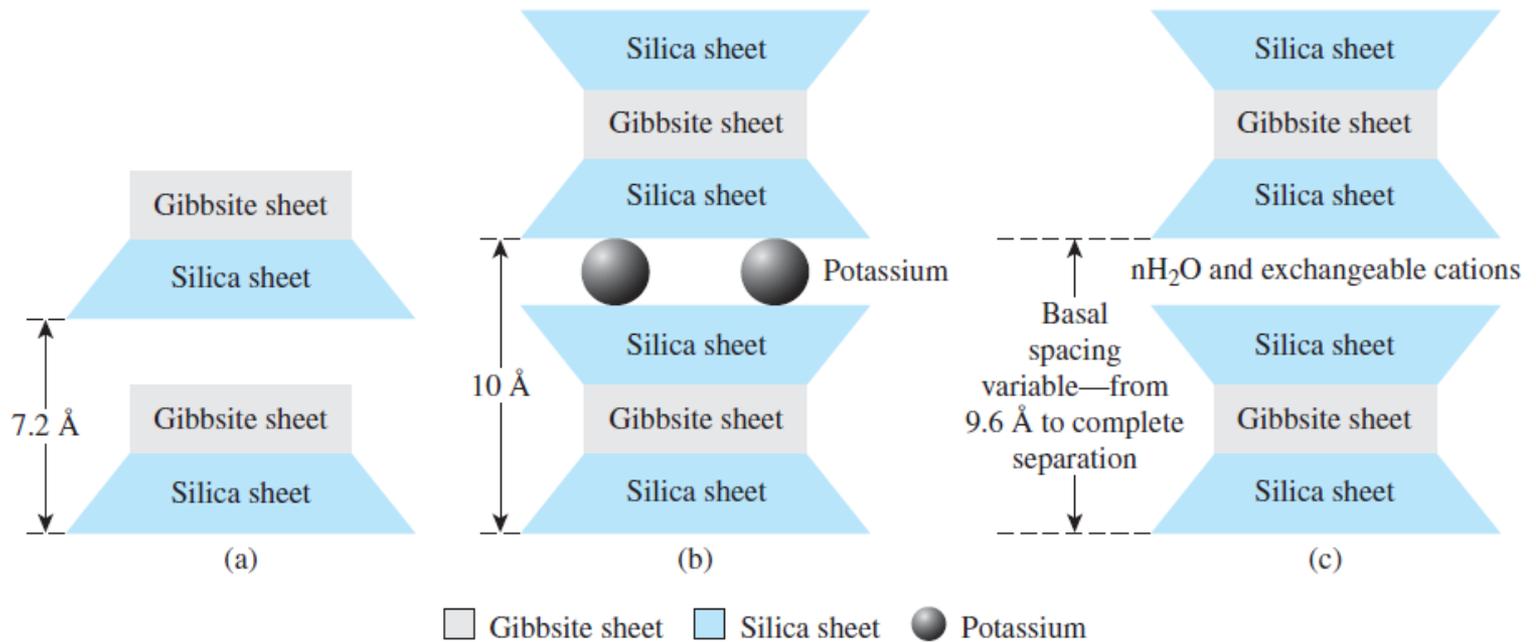


Figure 2.12 Diagram of the structures of (a) kaolinite; (b) illite; (c) montmorillonite

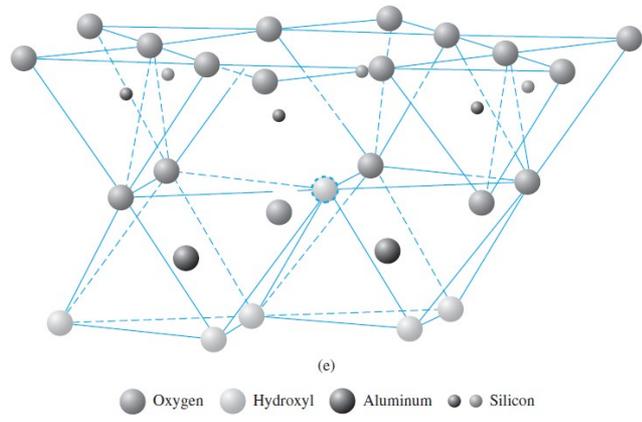


Figure 2.10 (a) Silica tetrahedron; (b) silica sheet; (c) alumina octahedron; (d) octahedral (gibbsite) sheet; (e) elemental silica-gibbsite sheet (After Grim, 1959. With permission from ASCE.)

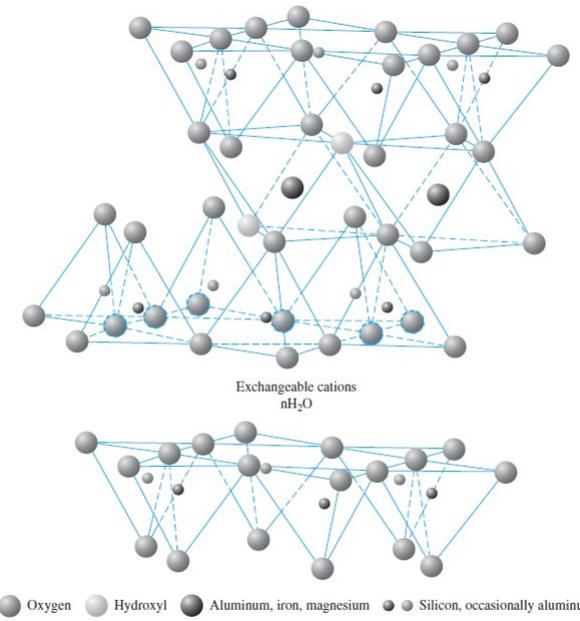


Figure 2.15 Atomic structure of montmorillonite (After Grim, 1959. With permission from ASCE.)



Coordenação poliédrica (Linus Pauling)

Poliedro	Número de coordenação	R_c/R_a
Tetraedro	4	0,224-0,414
Octaedro	6	0,414-0,732
Cubo	8	0,732-1
Dodecaedro	12	>1



Ligação	Sílica	Gibbsita	Brucita
Composição	Si e O	Al e O	Mg e O
Relação entre raios atômicos	0,37	0,41	0,47
Número de coordenação	4	4 ou 6	6
Poliedro formado	Tetraedro	Tetraedro ou octaedro	Octaedro



Substituição isomórfica

- É a substituição de um cátion da estrutura cristalina de um mineral por outro com o mesmo número de coordenação em relação ao oxigênio (grosseiramente, por outro de tamanho similar).
- Por exemplo, na caulinita o silício da camada de sílica é substituído por alumínio na proporção 1:400; na montmorillonita o alumínio da camada de gibbsita é substituído por magnésio na proporção 1:6.



Substituição isomórfica

A substituição isomórfica acarreta:

- Deficiência de carga elétrica
- Distorção do cristal (tamanho)

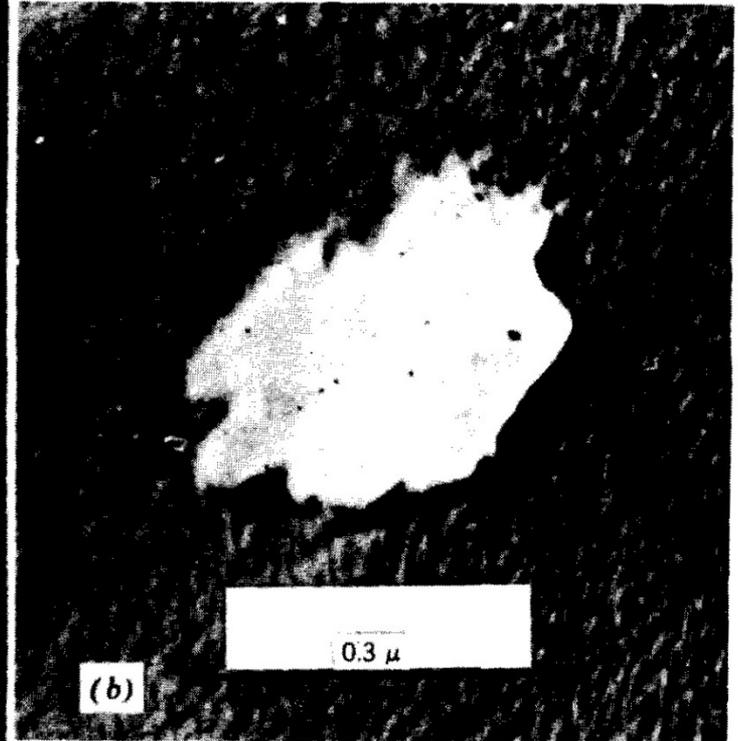
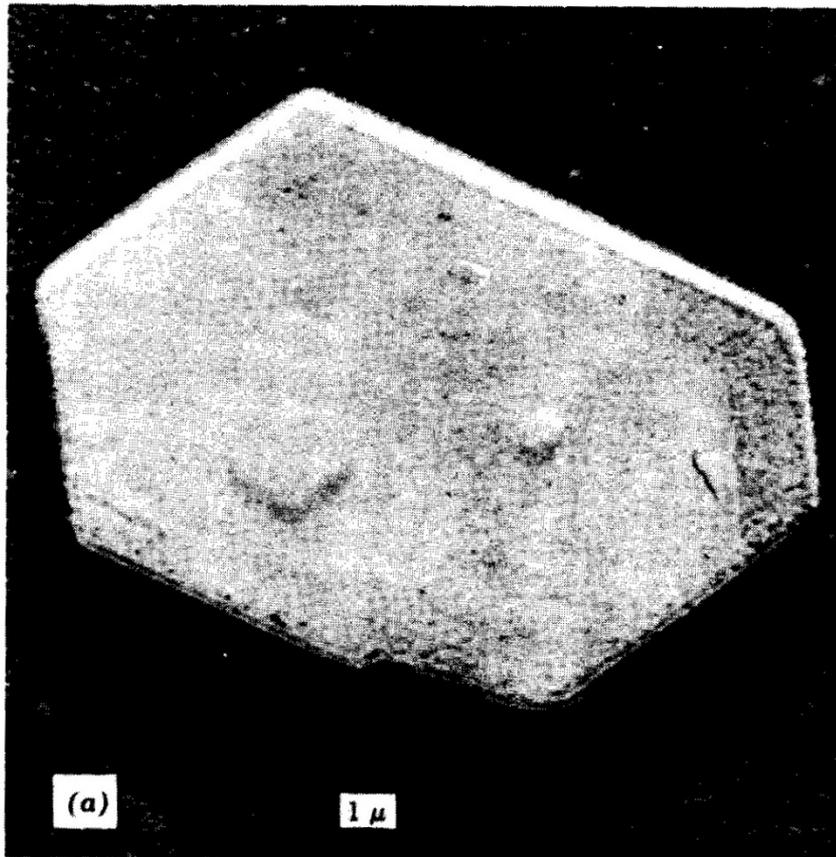


Fig. 4.4 Clay particles. (a) Kaolinite (From Lambe, 1951). (b) Illite (by R. T. Martin, M.I.T.).

(Lambe & Whitman, 1979)



Superfície específica

- É a área superficial total existente por peso de argilo-mineral (por unidade de massa de solo).
- Indica a influência das forças de superfície sobre o comportamento da partícula em relação às forças de massa. A carga elétrica está relacionada à área da partícula, e as forças de massa, ao peso da partícula.
- Boa indicação da influência relativa das forças elétricas no comportamento das partículas.
- Quanto menor a partícula, maior a superfície específica.



Lado (cm)	Número de partículas	Volume total (cm ³)	Área superficial (cm ²)	Área / Volume (1/cm)
1	1	1	6	6
1x10 ⁻⁴	10 ¹²	1	60.000	60.000
1x10 ⁻¹⁰	10 ²¹	1	60.000.000	60.000.000



Argilo-minerais

**Superfície específica
(m²/g)**

Montmorillonita

Até 840

Ilita

65-200

Caulinita

10-20

Areia pura

≈ 2 x 10⁻⁴



A montmorillonita tem uma deficiência de carga por unidade de peso em grau muito superior à caulinita, devido ao maior grau de substituição isomórfica. O Si é substituído por Al na proporção 1:400 na caulinita e o Al é substituído por Mg na proporção 1:6 na montmorillonita.

Por outro lado, a superfície específica da montmorillonita é muito maior do que a da caulinita.

A superfície específica é inversamente proporcional ao tamanho da partícula, e a caulinita é um dos maiores argilo-minerais.

Montmorillonita



$$\text{Al: } 1,67 \times 26,97 = 45,0$$

$$\text{Mg: } 0,33 \times 24,32 = 8,0$$

$$\text{Na: } 0,33 \times 23,0 = 7,6$$

$$\text{Si: } 4 \times 28,06 = 112,4$$

$$\text{O: } 12 \times 16,00 = 192,0$$

$$\text{H: } 2 \times 1,00 = 2,0$$

$$\text{Total: } \underline{367,0}$$

Montmorillonita

- Mol = 367,0 g
- Deficiência de carga = 1/3 equivalentes elétricos por mol de massa igual a 367 g
 $= (1/3)/367 = 0,091/100 = 91 \text{ me}/100\text{g}$
- Área superficial por unidade = 92,6 A
- Volume por unidade = 463 A³
- Massa específica = 2,76 g/cm³
- Massa por unidade = 1278x10⁻²⁴ g
- Área superficial por grama = 725 m²/g
(Superfície específica)



Capacidade de troca catiônica

- É a capacidade de dissociação e permuta de cátions ligados às superfícies e arestas das folhas dos argilo-minerais.

- É calculada por:

CTC = quantidade de cátions que podem ser trocados / peso

CTC = deficiência de carga em 1 mol x N x e / peso de 1 mol

N = número de Avogadro

e = carga eletrônica



Densidade de carga (σ)

- É a deficiência de carga por unidade de peso e por unidade de superfície (ou por unidade de superfície específica).
- Pode ser calculada por:

$$\sigma = CTC/S$$

CTC = capacidade de troca catiônica

S = superfície específica



Propriedade da partícula	Caulinita	Ilita	Montmorillonita
---------------------------------	------------------	--------------	------------------------

Espessura d (Å)	1000	100	10
------------------------	-------------	------------	-----------

Espessura da camada dupla (Å)	400	400	300
--------------------------------------	------------	------------	------------

Largura L (Å)	10000	3000	1000
----------------------	--------------	-------------	-------------

L/d	10	30	100
------------	-----------	-----------	------------

CTC (me/100g)	3	20	100
----------------------	----------	-----------	------------

Superfície específica (m²/g)	10	80	700 a 800
---	-----------	-----------	------------------

1/σ (Å²/e)	50	65	120
------------------------------	-----------	-----------	------------



Referências bibliográficas

- Soil Mechanics. T.W. Lambe & R.V. Whitman. 1979. John Wiley & Sons.
- The Chemistry of Soils. Garrison Sposito. 1989. Oxford University Press.
- Fundamentals of Soil Behavior. J.K. Mitchell. 1976. John Wiley & Sons.