

# V – INTEMPERISMO E OCORRÊNCIA DE MINERAIS NO AMBIENTE DO SOLO

Nestor Kämpf<sup>1/</sup>, Nilton Curi<sup>2/</sup> & João José Marques<sup>2/</sup>

<sup>1/</sup> Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (RS).  
nkampf@cpovo.net

<sup>2/</sup> Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, CP 3037,  
37200-000, Lavras (MG).  
niltcuri@ufla.br; jmarques@ufla.br

## Conteúdo

INTRODUÇÃO .....	334
PROCESSOS DE INTEMPERIZAÇÃO QUÍMICA .....	335
Hidratação e Solução .....	337
Hidrólise .....	338
Oxidação e Redução .....	342
Complexação .....	347
ESTABILIDADE MINERAL E INTEMPERISMO .....	349
Dissolução Experimental de Silicatos .....	353
Solubilidade do Mineral .....	354
INTEMPERIZAÇÃO, FORMAÇÃO E OCORRÊNCIA DE MINERAIS NO SOLO .....	356
Aspectos Estruturais e Ocorrência de Minerais no Solo .....	358
Relação de Fatores Pedoambientais e a Presença e Formação de Minerais Secundários no Solo .....	364
Exemplos de Mineralogia da Fração Argila de Solos Brasileiros .....	365
MODELAGEM TERMODINÂMICA NA INTEMPERIZAÇÃO DE MINERAIS .....	366
Solubilidade Mineral e Diagramas de Estabilidade .....	367
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	371
LITERATURA CITADA .....	371

## INTRODUÇÃO

A porção superficial da crosta terrestre (litosfera) é constituída por uma camada de espessura variável, chamada regolito, produzida pela alteração das rochas e minerais em temperatura ambiente por meio de processos físicos, químicos e biológicos. Essa alteração, cujo grau varia com as condições do ambiente, é resultante da ação do intemperismo. O termo "intemperismo" origina-se de *intempérie* e indica que a alteração dos materiais é fortemente afetada pelo clima, com destaque para a quantidade de chuvas e para a temperatura (White, 1995). Os efeitos do intemperismo são visualizados na forma de rochas e minerais alterados e dissolvidos e na formação (geralmente imperceptível a curto prazo) de novos minerais e de solos. Os processos de intemperização química, incluindo aqueles de origem biológica, dominam a alteração, a transformação e a neoformação dos minerais. No solo, que compreende a parte superior do regolito, o intemperismo tem continuidade com a pedogênese, pela ação dos mesmos processos químicos e pela intensificação dos processos biológicos. Pelo fato de ser uma ação lenta (milhares a milhões de anos) na natureza, a importância do processo de intemperismo tende a ser ignorada ou subestimada pela maioria das pessoas que trabalham com solos. No entanto, o intemperismo faz parte do cotidiano do sistema solo.

Os solos resistem a mudanças de pH pelo aumento da acidez ou da alcalinidade do sistema, seja por via natural, seja por via antrópica. Os principais mecanismos envolvidos nas reações de tamponamento da acidificação do solo (neutralização da acidificação natural ou aquela induzida pelo uso agrícola) consistem em processos de intemperização de minerais. Dentre esses processos, destaca-se o tamponamento por cátions trocáveis de caráter básico, pela dissolução de minerais carbonatados e silicatados (McBride, 1994). Neste contexto, a prática do uso de calcário para neutralizar a acidez do solo agrícola pode ser considerada uma aplicação do processo de intemperização de carbonatos e mostra que a ação do intemperismo não se limita ao passado remoto, mas tem continuidade e aplicação no cotidiano atual dos solos. Essa ação é mais evidente, a curto prazo, quando são expostos ou introduzidos novos materiais ao solo, tais como sulfetos, ou quando ocorre movimentação ou imobilização de contaminantes. Perturbações antrópicas desse tipo requerem o uso de solos ou materiais geológicos (p.ex., de minerais) como meio de neutralização e remediação, desencadeando processos de intemperismo acelerados por atividades humanas. A prática de intemperismo "intencional" é rotulada como interação mineral-ambiente (Campbell, 2000), que é uma expressão "moderna" para designar o "velho" intemperismo.

Ainda nessa linha de raciocínio, materiais gerados sob condições distintas do ambiente do solo por alguma atividade humana, denominados tecnogênicos (p.ex., resíduos de siderurgia e mineração, pó-de-rochas oriundo de marmorarias, entulho de obras e construções, resíduos de indústrias diversas como curtumes, tinturarias, refinarias etc.), estão sujeitos a transformações quando depositados no solo. Estas transformações devem-se a processos de intemperização química e podem ser avaliadas em analogia ao estudo dos minerais naturais. O entendimento das possíveis alterações dessas substâncias é essencial para seleção de locais adequados para sua deposição e para

avaliação do seu comportamento, bem como da implementação de práticas de remediação (Evangelou, 1998; Cotter-Howells et al., 2000; Essington, 2004).

O intemperismo químico envolve não apenas a dissolução de minerais, mas também a nucleação e o crescimento de novas fases minerais. Neste contexto, os minerais afetados pelo intemperismo são distinguidos em minerais primários e secundários. Os minerais primários são de origem magmática, hidrotermal e metamórfica, geralmente ocorrendo nas rochas e nas frações areia e silte dos solos. Os minerais secundários são resultado da intemperização de outros minerais primários ou secundários, geralmente predominando na fração argila dos solos. Quanto à composição, os minerais secundários são freqüentemente aluminossilicatos, designados como argilominerais por ocorrerem na fração argila acompanhados por outros minerais secundários, também do tamanho de argila (< 0,002 mm), na forma de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos, principalmente de Fe, Al e Mn.

Os fatores que determinam quais minerais primários se intemperizam mais rapidamente, quais minerais secundários tendem a se formar e quais as taxas de ocorrência desses processos nos solos e no regolito são de grande interesse para se entender o desenvolvimento do solo. Eles influenciam a composição química, a mineralogia, a sorção de nutrientes e de metais pesados, além da morfologia dos solos. Influem também na ciclagem de nutrientes para as plantas, na biogeoquímica de bacias hidrográficas, na neutralização das deposições ácidas antropogênicas e no intemperismo dos silicatos na regulação das concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub> e suas implicações no controle das mudanças climáticas globais (McBride, 1994; Blum & Stillings, 1995). Em longo prazo, o intemperismo de silicatos é o mais importante sumidouro para prótons na litosfera, sendo potencialmente capaz de tamponar concentrações atmosféricas de gases de efeito estufa, tais como o CO<sub>2</sub>. Nutrientes como P, K, Ca, Mg e Fe, e o Si e alguns elementos-traço, são liberados pelo intemperismo e influem na fertilidade dos solos e, conseqüentemente, na produtividade das culturas e na ciclagem global do carbono de compostos orgânicos (CO). Ainda, o intemperismo do solo é importante na regulação dos processos hidrológicos, como a evapotranspiração e o escoamento superficial da água, os quais participam do intercâmbio de água-vapor entre a atmosfera e a hidrosfera.

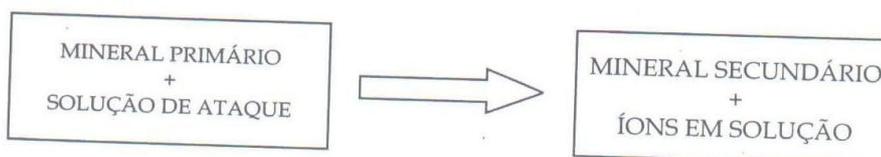
Neste capítulo, são abordados os processos de intemperismo químico que atuam sobre os minerais e seus produtos (minerais e solos), a ocorrência de minerais no ambiente do solo e a predição da formação de minerais com base na composição da solução do solo. Para maiores detalhes, recomenda-se consultar Nahon (1991), McBride (1994), White & Brantley (1995), Churchman (2000), Essington (2004), além de outros citados no texto.

## PROCESSOS DE INTEMPERIZAÇÃO QUÍMICA

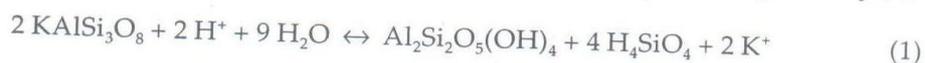
O intemperismo químico resulta de mudança no ambiente de formação original dos minerais e rochas. Quando expostos à atmosfera, os minerais e as rochas são submetidos à ação da água, do O<sub>2</sub>, do CO<sub>2</sub> e de compostos orgânicos. A água penetra através de

poros, clivagens e fissuras das rochas e dos minerais e dissolve os constituintes mais solúveis, transferindo-os de local. O resíduo é rico em constituintes menos solúveis, que podem cristalizar-se e originar novas fases minerais mais estáveis e em equilíbrio com as condições ambientais prevalentes (Loughnan, 1969).

As alterações dependem da natureza da rocha ou do mineral, dos reagentes (composição, pH, concentração) e de condições que controlam o equilíbrio, a saber: temperatura, pressão, lixiviação etc. no sistema. Um sistema de intemperização química pode ser representado pelo seguinte esquema:



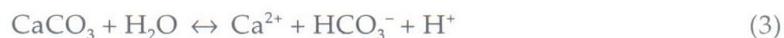
Outro exemplo de intemperização química é a alteração de um mineral primário (feldspato microclínio) em mineral secundário (caulinita), exemplificada pela reação 1



em que a solução de ataque (solução do solo) é ácida, pois contém excesso de prótons ( $\text{H}^+$ ) provenientes de diversas fontes ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ácidos orgânicos), os quais promovem a dissolução do feldspato. Nessa reação, parte dos componentes dissolvidos organiza-se na forma de caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), e os excedentes ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{K}^+$ ) são removidos. O tipo e o grau de desintegração de um mineral são controlados pela composição da solução do solo e sua interação com o ambiente circundante. Segundo essa concepção, o solo é considerado um sistema aberto que continuamente troca matéria e energia com a circunvizinhança. Numa condição de ambiente isolado (sistema fechado), as reações não progridem, visto que a solução torna-se saturada com os íons dissolvidos, e isso interrompe o processo de alteração graças ao equilíbrio químico alcançado. Na reação 1, a caulinita pode ser formada a partir da dissolução do feldspato, se houver exportação (por meio da lixiviação) suficiente de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  e de  $\text{K}^+$  do sistema, de maneira que não seja alcançado o equilíbrio químico, permitindo, assim, a continuidade da reação. Por outro lado, num ambiente em que a lixiviação seja menos eficiente, com menor remoção de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  e permanência parcial de  $\text{K}^+$ , a formação da illita poderia ser favorecida a partir da alteração do feldspato (reação 2). Portanto, a formação de um mineral secundário devido ao intemperismo somente ocorre se os íons necessários estão presentes ou são introduzidos, enquanto os íons excedentes são removidos do ambiente em questão.



As reações de dissolução de minerais podem ser distinguidas em congruentes e incongruentes (Stumm & Morgan, 1996). A dissolução congruente ocorre quando um mineral se dissolve e mantém na solução as mesmas proporções estequiométricas da sua composição, sem formar novas fases sólidas. Um exemplo é a dissolução da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) em água (reação 3):



A reação é incongruente quando, na dissolução do mineral, os elementos não são liberados e mantidos na solução na mesma proporção estequiométrica da composição do mineral ou quando parte dos produtos liberados precipita e forma novo sólido (reações 1 e 2). Em ambientes naturais, a precipitação e a formação de fases secundárias decorrentes da supersaturação é o mecanismo dominante na dissolução incongruente dos silicatos, sendo esta mais comum do que a dissolução congruente. Nos silicatos primários, a dissolução ocorre preferencialmente em sítios de alta energia, tais como defeitos superficiais (deslocamentos, dobras tectônicas, dentre outros). No caso dos filossilicatos, a hidratação e a dissolução ocorrem preferencialmente nas bordas das camadas. Exemplo típico de dissolução incongruente é a intemperização das micas, na qual há, inicialmente, liberação dos cátions ( $\text{K}^+$  e outros) das entrecamadas por processos de hidratação, troca e redução de carga por oxidação, produzindo esfoliação das camadas. Posteriormente, outros componentes das camadas são liberados. Na dissolução incongruente (conforme experimentação em solução ácida) de filossilicatos 2:1 do tipo clorita ou esmectita, os cátions octaédricos (Al, Fe, Mg) são liberados mais rapidamente do que os tetraédricos (Si, Al). Por outro lado, na caulinita, a taxa de liberação similar do Al octaédrico e do Si tetraédrico indica uma dissolução congruente (Nagy, 1995).

O intemperismo químico é essencialmente controlado pela presença de água, seja como agente, seja como solvente ou como meio de transporte. Sem água em estado líquido, as reações químicas são pouco intensas, conforme se observa em regiões áridas e glaciais. Portanto, no intemperismo químico, há predomínio de processos atuantes na fase aquosa do solo, distinguindo-se os processos de hidratação, solução, hidrólise, oxidação-redução e complexação. Todavia, em geral, a complexidade do intemperismo químico dificulta estabelecer qual reação química ocorre num local específico, pois, freqüentemente, a dissolução de um mineral e a formação de um novo resultam de associação ou interação de processos. A dissolução de um mineral inicia-se pela sua superfície; conseqüentemente, a velocidade da reação depende da área superficial específica do mineral. Os produtos (minerais secundários) podem formar-se no local, a partir da estrutura mineral remanescente não dissolvida em processo de transformação mineral, ou são formados a partir de íons liberados para a solução no mesmo ou em outro local, em processo de neoformação mineral. Nos ambientes lixiviantes tropicais úmidos, há, provavelmente predomínio do processo de neoformação (Nahon, 1991).

Os principais processos atuantes na intemperização química de minerais são descritos a seguir. O entendimento da importância relativa desses processos permite uma previsão mais acurada do comportamento do solo, bem como da influência de práticas de manejo eventualmente utilizadas (irrigação, drenagem, adição de compostos orgânicos e de eventuais contaminantes, etc.).

## Hidratação e Solução

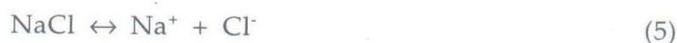
A hidratação refere-se à associação de moléculas de água ou de grupos OH com os minerais, freqüentemente sem haver decomposição do mineral. No caso de sais simples,

como a anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), as moléculas de água permeiam toda a estrutura, originando o gipso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), conforme a reação 4:



A reação inversa é a desidratação. Uma forma mais comum de hidratação consiste na adsorção de moléculas d'água à superfície de minerais e a associação de OH e  $\text{H}_2\text{O}$  na esfera de coordenação de Al e Si nas arestas de minerais. Essa água adsorvida serve de ponte para o ataque de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  à estrutura do mineral na reação de hidrólise, discutida mais adiante.

A solução consiste na dissolução de sais simples, tais como cloretos ( $\text{NaCl}$  - halita), formando soluções iônicas (reação 5):



Os sais provêm do intemperismo de rochas e são transportados em solução para grandes distâncias pelos aquíferos. Nesses locais, os sais acumulam-se em sedimentos de áreas mais baixas, geralmente em grande profundidade. Quando expostos à superfície, por erosão do material sobrejacente ou por ascensão capilar na irrigação, podem originar solos salinos. Os oceanos são os depositários finais dos elementos dissolvidos.

## Hidrólise

A hidrólise consiste na reação entre íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  (provenientes da dissociação da água) e um mineral, produzindo o rompimento das ligações O entre os íons metal (Al, Fe, Ca, Mn, Mg, etc.) e o Si nos silicatos e o C nos carbonatos. O resultado é a substituição dos íons alcalinos (K, Na, Ca, etc.) pelo  $\text{H}^+$ , com o conseqüente colapso e desintegração da estrutura. É a principal reação na decomposição de silicatos e de carbonatos. Exemplos simplificados da hidrólise de silicatos são as reações com o microclínio (reação 6), albita (reação 7) e a anortita (reação 8):



A alteração dos feldspatos envolve geralmente a dissolução inicial do feldspato na solução e a subseqüente precipitação de caulinita e outras fases secundárias da solução (Blum & Stillings, 1995). Na fase inicial, a dissolução dos feldspatos é geralmente não-estequiométrica (incongruente). Ela se inicia com a adsorção de prótons ( $\text{H}^+$ ) e hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ), que reagem com a superfície do mineral. Os cátions alcalinos ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) na estrutura do feldspato são trocados pelo  $\text{H}^+$  da solução e, posteriormente, liberados. Como conseqüência, ocorre aumento do pH da solução. Em condições ácidas ( $\text{pH} < 5$ ), há protonação mais rápida dos sítios com Al, resultando a desestabilização das ligações

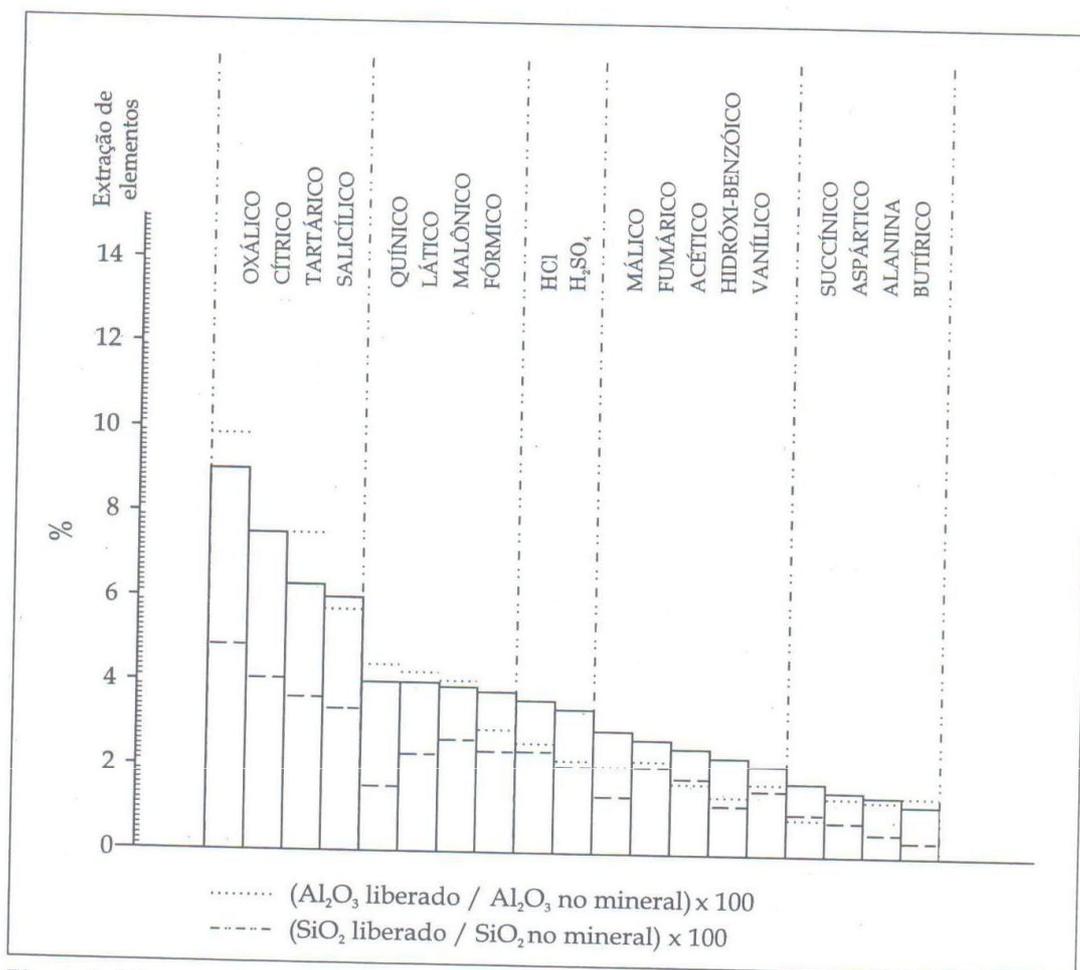
Al-O e a liberação do Al dos sítios tetraedrais da estrutura. Na seqüência, os fragmentos de tetraedros de Si são destacados para a solução, onde se polimerizam. Em contraste, a dissolução de feldspatos cálcicos (bitownita e anortita) é aproximadamente estequiométrica. Em virtude da ausência de ligações Si-O-Si na anortita, os tetraedros de Si são isolados e removidos ao mesmo tempo que os de Al. Os grupos Si-OH e Al-OH liberados na dissolução dos feldspatos polimerizam e reorganizam-se, formando novos minerais, tais como haloisita, caulinita, opala, gibbsita e outros.

Na intemperização dos filossilicatos, as taxas de reação são controladas principalmente pelas propriedades químicas da superfície desses minerais. Quando imersos em água, eles têm sua superfície hidratada de maneira similar à de outros minerais, isto é, água, prótons (ou  $H_3O^+$ ) e, ou, íons  $OH^-$ , bem como íons e moléculas inorgânicas e orgânicas, são adsorvidos à superfície (Sposito, 1984; Nagy, 1995). Os sítios reativos na superfície são principalmente os grupos funcionais aluminol (Al-OH) e silanol (Si-OH), localizados nas bordas laterais desses minerais, e os grupos aluminol, na superfície basal octaedral da caulinita (veja capítulo VII). Após a protonação dos oxigênios ligados ao Al e Si (ligações Al-O-Si e Al-OH-Al), a etapa seguinte na dissolução dos filossilicatos é a ruptura das ligações metal-oxigênio. Nos argilominerais 2:1, que tipicamente dissolvem incongruentemente, a lâmina octaedral (contendo  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e teores menores de Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) é mais susceptível à hidrólise e à decomposição pelo ataque ácido do que a lâmina tetraedral (Si). Em consequência, inicialmente os cátions básicos das entrecamadas e a lâmina octaedral dissolvem mais rapidamente do que o Si da lâmina tetraedral.

### Ação de Ácidos Orgânicos sobre Minerais

A ação de ácidos orgânicos hidrossolúveis sobre silicatos é chamada de intemperismo bioquímico (Robert & Berthelin, 1986). O efeito dos ácidos orgânicos distingue-se conforme sua propriedade complexante ou não-complexante, sendo a atuação dos últimos devida ao seu efeito ácido (íons  $H^+$ ) (Figura 1). A ação de ácidos orgânicos fracamente complexantes (ácidos fórmico, acético e oxálico) (Tan, 1986) é similar à de soluções diluídas de ácidos minerais e de água acidificada com  $CO_2$ , podendo transformar micas em vermiculitas com hidróxi-Al entrecamadas (processo de cloritização). Com os ácidos orgânicos complexantes não há formação dessa lâmina hidróxi-Al em virtude da complexação do Al, e o mineral é destruído por hidrólise. Os ácidos complexantes são tratados na seção mais à frente.

Em experimento com olivina, augita, muscovita, labradorita e microclínio agitados numa solução centimolar de ácidos acético, aspártico, salicílico e tartárico, foi observada rápida dissolução de Si, Al, Fe, Mg, Ca e K nas primeiras 24 h, decrescendo e atingindo valores constantes após 5 a 21 dias (Huang & Keller, 1970). Os elementos mais dissolvidos foram Si e os alcalino-terrosos. A espessura mínima da camada dissolvida para Si e Al foi estimada entre 4 e 900 nm, sendo que microclínio e augita apresentaram as menores espessuras de dissolução, enquanto olivina e labradorita apresentaram as maiores. Entre os ácidos, o tartárico e o salicílico produziram dissolução maior do que os ácidos acético e aspártico.



**Figura 1.** Liberação de elementos constituintes totais de mica (flogopita, 100 mg) tratada com diferentes ácidos orgânicos e minerais (100 mL, 1 mmol L<sup>-1</sup>). As barras indicam a percentagem de dissolução total do mineral flogopita (K<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>).

Fonte: Adaptado de Robert & Berthelin (1986).

### Intensidade da Hidrólise

Na reação de hidrólise, há despolimerização da estrutura dos silicatos, com liberação de Si na forma de H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e de cátions básicos (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) para a solução, enquanto o Al pode precipitar como Al(OH)<sub>3</sub>. O Si e os cátions básicos em solução podem ser eliminados do sistema ou então participar na formação de novos filossilicatos. A natureza desses novos minerais depende da velocidade de perda do Si que forma as lâminas tetraedrais e dos cátions que preenchem as entrecamadas, bem como os que formam as lâminas octaedrais. Assim, conforme a intensidade da hidrólise e da lixiviação, há formação, via solução, de minerais diferentes a partir do mesmo mineral primário. Eswaran & Bin (1978) observaram que, no mesmo horizonte de um Oxisol, quanto maior a presença de poros, mais fácil ocorria o fluxo das soluções e, portanto, a lixiviação dos

íons liberados. Dessa forma, a alteração dos feldspatos originava diferentes minerais secundários (caulinita, haloisita, gibbsita).

De acordo com a intensidade do fluxo da água (ou intensidade da lixiviação) através do solo, a ação da hidrólise pode ser distinguida em três níveis, que representam modelos de formação de minerais (Pedro et al., 1969):

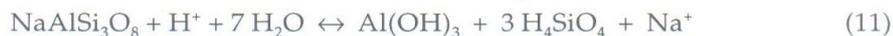
- i) Quando o fluxo de água é pouco intenso, a lixiviação é fraca, e a dessilicação é limitada. Conseqüentemente, a quantidade de Si que permanece no sistema solo é suficiente para a neogênese de argilominerais 2:1 do tipo esmectita, nos quais parte dos cátions básicos ocupa as posições entrecamadas. Este processo, chamado de bissialitização, é ilustrado na reação 9, com a intemperização do feldspato albita e a formação de uma esmectita (beidelita):



- ii) Se o fluxo de água é moderado, a lixiviação é mais acentuada, e a dessilicação é moderada, permitindo a formação de argilominerais 1:1 do tipo caulinita. Este processo chamado de monossilitização ou caulinitização é ilustrado pela reação de intemperização da albita em caulinita:



- iii) Se o fluxo de água é muito intenso, a lixiviação é muito forte e propicia dessilicação completa, permanecendo apenas o Al no sistema. Este processo, chamado de alitização, é ilustrado pela reação de intemperização da albita em gibbsita:



Nas reações 9, 10 e 11, as razões dos mols de albita intemperizada para os mols de Si liberados são, respectivamente, 1:1,4; 1:2 e 1:3. De acordo com as reações, a cada intensidade corresponde determinada composição química da fase solúvel (Si, cátions básicos), cuja remoção em sistemas abertos permite a continuidade da reação. A neoformação dos diferentes minerais secundários depende essencialmente da velocidade de remoção do Si em relação aos cátions básicos. Por exemplo, na alteração do microclínio e do plagioclásio sódico, forma-se caulinita sob condições úmidas e esmectita em climas semiáridos (Soukup & Ulery, 2002). A diferença deve-se à maior remoção do K<sup>+</sup> e do Na<sup>+</sup> no ambiente de intemperismo mais úmido e mais lixivante.

Quando a hidrólise é limitada e a lixiviação é fraca, a estrutura de certos minerais pode sofrer alteração apenas parcial, sem alcançar dissolução completa. Nesse caso, os minerais secundários originam-se, via fase sólida, por meio da transformação dos minerais primários, herdando parte de sua estrutura. Isso se verifica em filossilicatos 2:1 por meio de mudanças nas entrecamadas. Nas micas, quando a remoção de Si<sup>4+</sup> é menor do que a de K<sup>+</sup>, este é substituído por cátions com energia de hidratação mais elevada (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), sem modificar a estrutura tetraedral-octaedral original. Essa

intemperização da mica está expressa na capacidade de expansão adquirida, originando progressivamente a vermiculita.

Em regiões tropicais e subtropicais de chuvas intensas, onde o relevo permite boa drenagem com fluxo rápido da água através da rocha ou do solo, observa-se a ocorrência de gibbsita, como, por exemplo, nos Latossolos do Brasil Central. No outro extremo, em climas mais secos ou em condições de drenagem impedida, nas quais as taxas de fluxo de água são baixas, ocorre esmectita, conforme é observado em Vertissolos no semi-árido da Bahia e na Campanha Gaúcha. A caulinita, por admitir maior abrangência de ambientes, é o mineral mais comum e freqüente nos solos tropicais e subtropicais. O relevo é fator importante no controle da taxa de fluxo da água. Como consequência, a caulinita ocorre nos solos das posições mais elevadas e mais bem drenadas, enquanto a montmorilonita está associada aos solos nos sopés e depressões mal drenadas (Kantor & Schwertmann, 1974).

O efeito da intensidade de chuvas na alteração de determinada rocha, por exemplo, basalto, na ilha do Havai (Figura 2), mostra que a formação de gibbsita, de caulinita e de esmectita está relacionada com o volume local das chuvas (Sherman, 1952).

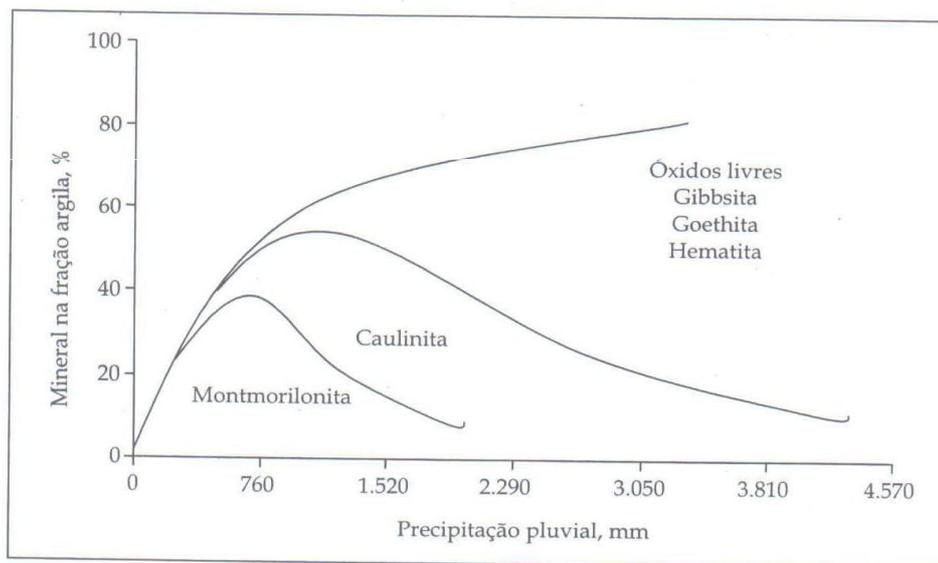


Figura 2. Teor de gibbsita, caulinita e esmectita em solos *versus* média anual de chuvas, na ilha do Havai.

Fonte: Adaptada de Sherman (1952).

## Oxidação e Redução

As reações de oxidação e redução, tanto na fase sólida como em solução, são importantes principalmente na intemperização de minerais que contêm apreciável teor de Fe. A oxidação ocorre em rochas bem aeradas e em solos onde há amplo suprimento e baixa demanda biológica de  $O_2$ . A oxidação é expressa pela mudança da sua coloração

original nas rochas alteradas e nos sedimentos para cores avermelhadas e amareladas, decorrentes da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  e formação dos óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  (Carrol, 1970).

Como a oxidação do Fe ou do Mn geralmente acontece na estrutura do mineral, o aumento da carga positiva é, em parte, equilibrado pela saída dos cátions oxidados ou de outros (p.ex.,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  nos piroxênios) da estrutura. Os cátions oxidados liberados precipitam como óxidos, enquanto a estrutura remanescente do mineral fica instável, favorecendo a continuidade da sua desintegração pelo processo de hidrólise. Dessa forma, são intemperizados silicatos- $\text{Fe}^{2+}$  e carbonatos- $\text{Fe}^{2+}$ , originando óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  e silicatos secundários. A participação da hidrólise no intemperismo oxidante dos silicatos é exemplificada pela intemperização do piroxênio hedenbergita (reação 12):



Em minerais primários, onde o Fe é um constituinte menor, como por exemplo, em anfibólios e micas, a oxidação pode resultar em pouca alteração na estrutura. Nas biotitas, a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  octaedral pode conferir caráter dioctaedral à mica, tornando a liberação do  $\text{K}^+$  mais difícil. Nas esmectitas, a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  octaedral a  $\text{Fe}^{3+}$  causa decréscimo na carga da camada e na CTC, aumentando a estabilidade desses minerais (Stucki et al., 1984; White, 1990).

Em minerais onde o Fe é um constituinte maior, como na pirita (veja Intemperização Ácido-Sulfatada), na magnetita e na ilmenita, a oxidação promove a desintegração completa da estrutura, originando novos minerais. No caso da magnetita ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ) $_2\text{O}_4$ , íons  $\text{O}^{2-}$  livres na superfície do mineral podem ser reduzidos por elétrons derivados do interior da estrutura por meio da reação  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ . Considerando o conseqüente desbalanço de cargas na estrutura, para cada três O reduzidos na superfície, dois  $\text{Fe}^{3+}$  são liberados. Uma vez na superfície,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$  podem ser removidos para a solução, ou precipitarem como hematita ou como maghemita na superfície da magnetita. No caso da oxidação da ilmenita ( $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ ), após a remoção do  $\text{Fe}^{3+}$ , verifica-se progressivo decréscimo na razão Fe/Ti e conversão da ilmenita inicialmente em pseudorutilo e finalmente em rutilo ( $\text{TiO}_2$ ). Já os óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  (goethita, hematita, maghemita) e de  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  são muito pouco solúveis em condições oxidantes e, por isso, são minerais residuais em rochas e solos intensamente intemperizados. Sua dissolução é possível via reações redutoras, geralmente aceleradas por microrganismos ou compostos orgânicos, conforme discutido a seguir.

As reações de oxirredução atuam no processo de gleização, constituindo fenômenos atuais, de grande importância prática no manejo de solos alagados, de drenos, de solos tiomórficos e de áreas de mineração de carvão. A oxidação microbiológica do  $\text{Fe}^{2+}$  constitui mecanismo importante na precipitação de ferrihidrita em manilhas de drenagem, bem como na oxidação e precipitação de Mn. A oxidação de  $\text{FeS}_2$  (pirita, mackinawita) é fator de acidificação em solos tiomórficos e de áreas de mineração de carvão (veja Intemperização Ácido-Sulfatada).

Reações de redução ocorrem quando o material está saturado com água, o suprimento de  $\text{O}_2$  é baixo e a demanda biológica pelo mesmo é alta. Em solos alagados, a ausência de  $\text{O}_2$  e a presença de compostos orgânicos complexantes redutores criam condições para

redução de vários compostos ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e outros) (Turner & Patrick, 1968; Rowell, 1981). Mais detalhes sobre a oxirredução constam em Rowell (1981) e Sposito (1981, 1989) e no capítulo XX. Como as condições de formação dos minerais primários no interior da Terra são normalmente redutoras, a maior parte dos minerais primários apresenta seus elementos químicos na forma reduzida. Logo, a redução é principalmente, embora não exclusivamente, um processo de alteração de minerais secundários já existentes.

Basicamente, sob as condições numeradas no parágrafo anterior, o  $\text{Mn}^{4+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$  presentes na estrutura de minerais são reduzidos a  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Como estes apresentam potenciais iônicos menores que suas formas oxidadas, as fases sólidas que os contêm tornam-se instáveis sob redução, o que leva normalmente à dissolução do mineral rico em elementos facilmente reduzíveis. Uma vez em solução, esses elementos químicos tendem a se movimentar e precipitar onde as condições ambientais forem favoráveis.

As novas fases sólidas são comumente mal cristalizadas, apresentando grande reatividade. Por exemplo, precipitados recentes de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  (ferrihidrita) em solos inundados e drenados mostraram elevada capacidade de adsorção de P, tornando-o pouco disponível às plantas (Sah et al., 1989). Os óxidos de Fe mais comuns em tais situações são o *green rust*, a ferrihidrita e a lepidocrocita. Os óxidos de Mn mais comumente formados a partir da oxidação de soluções contendo  $\text{Mn}^{2+}$  em condições ambientais são a birnessita e a todorokita (Dixon & Schulze, 2002). Mais informações sobre esses minerais podem ser encontradas nos capítulos VIII e IX.

### Intemperização Ácido-Sulfatada

Outros ambientes onde as condições de oxidação e de redução são de grande importância são os solos tiomórficos ou ácido-sulfatados de áreas litorâneas e de mangue (Dent, 1986; van Breemen, 1988), bem como os rejeitos de áreas de mineração e solos construídos a partir desses rejeitos (Kittrick et al., 1982; Kämpf et al., 1997; Nordstrom & Southam, 1997). Quando expostos ao ar, esses materiais acidificam a pH menor do que 4 mediante a formação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pela oxidação de sulfetos de Fe, principalmente piritita ( $\text{FeS}_2$ ). Quando drenados em sedimentos de áreas litorâneas de mangues, solos tiomórficos são reconhecidos pela presença de mosqueados amarelos de jarosita, além do pH baixo, 3 a 4, e do cheiro putrefato.

A formação de piritita nos sedimentos litorâneos depende da presença de sulfato, de minerais com Fe, de matéria orgânica metabolizável, de bactérias redutoras de sulfato (*Desulfovibrio desulfuricans*) e de condições anaeróbias alternadas com aeração limitada (van Breemen, 1988). Sob condições aeróbias, propiciadas pela drenagem, o  $\text{FeS}_2$  é rapidamente oxidado por  $\text{O}_2$  ou por microrganismos que catalisam a oxidação da piritita. A oxidação inicial da piritita é não-biológica. Somente em meios com  $\text{pH} < 4$  o *Thiobacillus ferrooxidans* tem as condições ótimas de funcionamento para oxidar a piritita. O *T. thiooxidans* não atua diretamente na oxidação da piritita, mas em compostos reduzidos de S, produzidos na oxidação não-biológica.

A oxidação da pirita pelo O pode ser descrita simplificada pela reação 13, em que 1 mol de FeS<sub>2</sub> produz 2 mols de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e 4 mols de H<sup>+</sup> (reação 13):



Entretanto, o principal mecanismo é a ação catalítica dos microrganismos do gênero *Thiobacillus*. Nesse caso, a pirita é oxidada rapidamente pelo Fe<sup>3+</sup> dissolvido (reação 14):



O *Thiobacillus thiooxidans* só é capaz de oxidar o S elementar (S<sup>0</sup>) a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, enquanto *T. ferrooxidans* oxida o Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. A reação 14 processa-se em etapas. Na primeira etapa, há oxidação de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, mediada ou não por *T. ferrooxidans*. Nessa primeira etapa, o S permanece como sulfeto. Na segunda etapa, os íons Fe<sup>3+</sup> reagem com o sulfeto formando Fe<sup>2+</sup> e S elementar. O Fe<sup>2+</sup> é então novamente oxidado pelo *T. ferrooxidans* a Fe<sup>3+</sup> promovendo mais oxidação de S<sup>-</sup> a S<sup>0</sup>. Segue-se por fim a oxidação do S<sup>0</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, catalisado por *T. thiooxidans*. O resultado das diversas etapas da reação 14 é um decréscimo do pH para valores menores que 4, pois na oxidação do FeS<sub>2</sub> a Fe<sup>3+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> são liberados quatro íons H<sup>+</sup>. Note-se que, nos produtos da reação 14, o Fe ainda está reduzido, faltando ainda sua oxidação a Fe<sup>3+</sup>. O Fe<sup>3+</sup> geralmente precipita como jarosita (KFe<sub>3</sub>(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) e óxidos de Fe<sup>3+</sup> (ferrihidrita, goethita) (van Breemen, 1988; Fanning & Fanning, 1989).

O baixo pH (2-3) na zona oxidada de sedimentos piritosos causa a intemperização dos aluminossilicatos, liberando grandes quantidades de Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> para a solução do solo e podendo originar problemas de toxidez às plantas por Al<sup>3+</sup> (Kittrick et al., 1982). A oxidação da pirita também é responsável pela acidificação de resíduos da mineração de carvão e pelas dificuldades na instalação de projetos de recuperação destas áreas (Kämpf et al., 1997). Este caso é tratado na seção seguinte.

### Intemperismo Ácido-Sulfatado em Áreas de Mineração

Embora a perturbação produzida pelas atividades de mineração geralmente afete área limitada, seu impacto pode estender-se ao longo de bacias hidrográficas mediante a contaminação pelas águas de drenagem ácida dos rejeitos de mineração. As águas da drenagem ácida de minas (pH 2 a 4) produzem grande número de minerais hidróxi-sulfatos de Fe e de Al, desde altamente até pouco solúveis, que precipitam durante os processos de oxidação, hidrólise e neutralização (Biggam & Nordstrom, 2000).

Nesses ambientes, a intemperização dos diversos minerais atua de forma escalonada no tamponamento das reações de acidificação desencadeadas pela oxidação da pirita. A seqüência teórica das reações de tamponamento do pH em materiais com sulfetos (Blowes & Ptacek, 1994) é baseada na dissolução dos seguintes minerais: calcita (pH 6,5-7,5) → siderita (pH 4,8-6,3) → Al(OH)<sub>3</sub> + sulfatos - Al (pH 4,0-4,8) → Fe(OH)<sub>3</sub> + jarosita (pH 2,5-3,5) → aluminossilicatos (pH < 2,5), sendo que Fe(OH)<sub>3</sub> representa ferrihidrita e goethita. Na ausência de um desses minerais, a reação de tamponamento passa ao mineral

imediatamente seguinte. A dissolução da calcita é rápida ( $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ ), consumindo prótons e mantendo o pH na faixa de 6,5 a 7,5. O  $\text{HCO}_3^-$  liberado para a solução pode combinar-se com  $\text{Fe}^{2+}$  liberado na oxidação dos sulfetos (reação 14), originando siderita ( $\text{HCO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}^+$ ) e promovendo diminuição da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na solução. Enquanto a siderita é dissolvida, o pH é tamponado entre 4,8 e 6,3. Com a continuidade da acidificação (oxidação da pirita) e o esgotamento dos carbonatos, o pH decresce abruptamente até a faixa de tamponamento da série mineral seguinte ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), que tampona o pH entre 4,0 e 4,3 até ser completamente consumida. Seguem-se a dissolução do  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e o decréscimo do pH a valores menores que 3,5. Nessas condições extremamente ácidas, a dissolução dos aluminossilicatos no consumo de prótons ( $\text{H}^+$ ) constitui o mecanismo de neutralização dominante, resultando a liberação de Al e Si para a solução.

Da fase de tamponamento pela calcita resulta principalmente a neoformação de gipso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Entretanto, a competição de outros íons ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) pelo sulfato na solução pode induzir a dissolução do gipso (Evangelou, 1995). Ainda na fase de tamponamento pelos carbonatos, o Fe liberado pela pirita pode formar ferrihidrita (em pH 6-8) e goethita (Bigham et al., 1992; Fanning et al., 2002). Contudo, na ausência de carbonatos ou na fase de intensa acidificação (pH < 3,5) com elevada disponibilidade de sulfato, o Fe precipita na forma de sulfatos de  $\text{Fe}^{2+}$  (melanterita, rozenita, szomolnokita etc.) solúveis, os quais são oxidados a sulfatos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (copiapita) e de  $\text{Fe}^{3+}$  (coquimbita) também solúveis. Esses minerais são visíveis na forma de eflorescências esbranquiçadas e amarelo-esverdeadas. Nessas condições, com a elevada concentração de sulfato também há precipitação de schwertmannita ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) em pH 2,5-4,5 (Bigham et al., 2002). Os sulfatos de Fe solúveis são periodicamente dissolvidos pela água das chuvas, cristalizando novamente nos períodos secos. Dentre esses sulfatos, a presença de melanterita indica oxidação ativa e recente da pirita. Graças à alta solubilidade, todos esses compostos são capazes de e mobilizar, embora temporariamente, outros metais (Cu, Zn, Pb, Cd, etc.) em substituição ao Fe. Havendo disponibilidade de  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , esses sulfatos são produtos intermediários na formação dos sulfatos de  $\text{Fe}^{3+}$ , jarosita e natrojarosita. As micas e os feldspatos são dissolvidos, constituindo, respectivamente, as prováveis fontes de K e Na para a jarosita e a natrojarosita. Assim, apesar de ser metaestável em relação à goethita, a formação e a persistência da jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) no solo são favorecidas pela acidez do meio (pH < 3,5) e pela disponibilidade de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  (Bigham et al., 1992).

Com o esgotamento dos carbonatos e a progressiva acidificação, os aluminossilicatos (esmectita, caulinita, muscovita) passam a ser dissolvidos, liberando Al e Si para a solução. Nas condições de pH < 3,5, os aluminossilicatos são também fonte de metais pesados (Cu, Zn, Cd, Co, Ni, Pb) para a solução, que podem ser incorporados nas neoformações de minerais sulfatados (Langmuir, 1997). Pelo fato de a reação de tamponamento dos aluminossilicatos ser relativamente lenta, as quantidades de Al liberado podem ser insuficientes, a curto prazo, para produzir sulfatos de Al. Dessa maneira, a formação da jarosita é favorecida em relação aos sulfatos de Al, por depender basicamente da taxa de oxidação da pirita. A cinética da formação de jarosita também é facilitada pelas condições

extremamente ácidas do sistema, sendo a hidrólise do íon  $\text{Fe}^{3+}$  mais rápida do que a do  $\text{Al}^{3+}$ . Ao contrário dos sulfatos de Al que não tamponam significativamente valores baixos de pH (meio ácido), os sulfatos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (p.ex., melanterita -  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , copiapita -  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , coquimbita -  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , jarosita -  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) são tampões ácidos fortes que podem manter valores de  $\text{pH} \leq 3$  até que sejam dissolvidos (Langmuir, 1997).

A formação de sulfatos de Al insolúveis (p.ex., alunita -  $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , basaluminita -  $\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) só é viabilizada a pH entre 4,5 e 5,5, quando as soluções ácido-sulfatadas que contêm Al dissolvido são misturadas com águas de pH mais elevado ou tamponadas por minerais carbonatados (Bigham & Nordstrom, 2000). A presença ou formação de jurbanita ( $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) inferida da modelagem geoquímica de soluções ácido-sulfatadas foi reportada por Karathanasis et al. (1988, 1990) e Monterroso et al. (1994). Todavia, o aparente equilíbrio das soluções ácidas ( $\text{pH} < 4,5$ ) com a jurbanita é considerado fortuito e inviável, pois este mineral é muito solúvel e extremamente raro. Além disso, os valores das constantes dos produtos de solubilidade (Kps) usados nos modelos são questionáveis, visto que a constante dos valores têm magnitudes muito pequenas cuja medição experimental é bastante difícil. Tanto os sulfatos de Fe como os de Al podem conter Cu, Mn, Zn, Co e Pb, motivo pelo qual esses minerais são potenciais sumidouros de metais pesados em sistemas ácido-sulfatados (Langmuir, 1997).

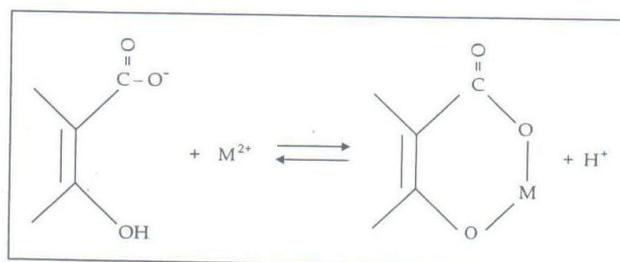
O intemperismo ácido-sulfatado em áreas de mineração pode ser complexo, com diversificadas neoformações e transformações que dependem da composição do material e do estado de intemperização alcançado. Isso reforça a necessidade de conhecimento prévio da composição dos materiais que contêm sulfetos, para possibilitar o uso de procedimentos adequados de mineração e de recuperação de áreas contaminadas para atenuar os potenciais impactos da acidificação.

## Complexação

A complexação ocorre quando há compostos orgânicos capazes de ligar-se com íons metálicos. A formação de complexos pode aumentar significativamente a solubilidade de Fe e Al, bem como de elementos-traço (Mn, Cu, Zn, etc.) e de metais pesados potencialmente tóxicos (Hg, Cd, Pb, etc.).

Compostos húmicos e outros ácidos orgânicos aceleram a decomposição de minerais do solo pela formação de complexos com metais. Os produtos da dissolução na forma de complexos têm grande importância na pedogênese (processo de podzolização), uma vez que promovem ou inibem o desenvolvimento de novos minerais e afetam a diferenciação de horizontes no solo. Ácidos húmicos e fúlvicos, substâncias orgânicas liberadas na decomposição dos resíduos vegetais, substâncias sintetizadas pelos microrganismos e excretadas pelas raízes atuam como complexantes em solos. A estes grupos pertencem, por exemplo, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido salicílico, polifenóis e aminoácidos. A concentração destes formadores de complexos na solução do solo depende da atividade dos microrganismos e das raízes.

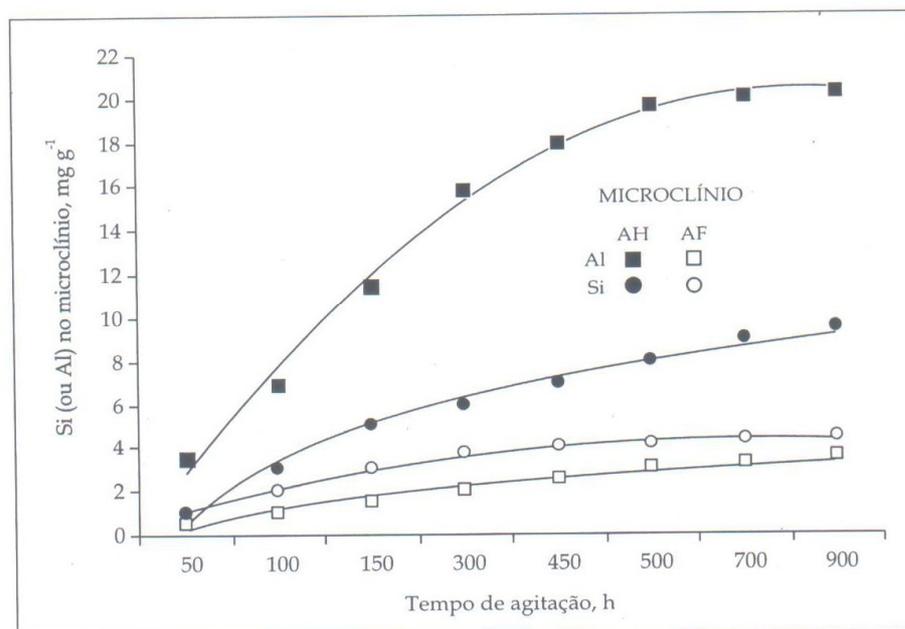
A ligação dos metais aos complexantes orgânicos se dá por meio de grupos funcionais, principalmente carboxílicos (-COOH), carbonílicos (=C=O), e hidróxi-fenólicos (-OH). A ligação entre o metal e o ligante orgânico pode ser eletrovalente (íons metálicos positivos e grupos funcionais negativos), covalente (pares de elétrons comuns entre o metal e átomos O- ou N- dos grupos funcionais) ou ambos. Quando o metal fica ligado a dois ou mais grupos funcionais dos ligantes originando anéis, o complexo é muito estável e é chamado de quelato (Figura 3).



**Figura 3.** Representação esquemática da formação de quelatos, em que M é um cátion metálico.  
Fonte: Adaptada de Schnitzer (1986).

Secreções microbianas podem incluir alguns ligantes complexantes muito fortes, que se ligam à superfície de minerais silicatos e óxidos, formando complexos superficiais que rompem as ligações dos metais à estrutura, liberando-os para a solução do solo (Tan, 1986). Em solos saturados com água (ambiente de redução), há acentuada formação de complexos, visto que os microrganismos anaeróbios produzem mais substâncias orgânicas complexantes e redutoras do que em ambientes oxidantes (Stevenson, 1977). Assim, grande quantidade de compostos orgânicos formadores de complexos podem liberar prótons e elétrons e, conseqüentemente, transformar  $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  em  $Mn^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ , por meio de uma combinação de ataque ácido, efeito redutor e complexação. Também em solos com predomínio de condições oxidantes, pode ocorrer, dessa forma, uma mobilização de Mn e de Fe. Os metais pesados Cd e Pb também são intensamente complexados em condições redutoras; por isso, podem ocorrer quantidades elevadas destes metais em solos hidromórficos e sedimentos aquáticos, alcançando níveis prejudiciais ao ambiente.

Pohlman & McColl (1988) observaram a dissolução de Al e Fe por meio da complexação com compostos orgânicos solúveis (ácidos oxálico, málico, maléico, fumárico, gálico, benzóico e polifenóis) de liteira florestal. A quantidade de metais dissolvidos foi proporcional à de compostos orgânicos lixiviados para o subsolo. A eluviação de Fe e Al complexados caracteriza o processo de podzolização. Ao avaliar a dissolução de microclinio, biotita e muscovita com ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH), Tan (1986) observou que houve maior eficiência do AH na liberação de Si e Al. Em relação ao AF, a dissolução dos minerais decresceu na ordem: biotita > feldspato-K > muscovita (Figura 4).



**Figura 4.** Concentração de Si e Al em ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF) em extratos sucessivos de microclínio, conforme o tempo de agitação (1 g Si = 35,6 mmol Si; 1 g Al = 37,0 mmol Al).

Fonte: Adaptada de Tan (1986).

Os resultados experimentais obtidos por Tan (1986) confirmam e explicam as ocorrências naturais. Assim, em ambientes ácidos com ácidos orgânicos complexantes, as cloritas máficas e pedogênicas são dissolvidas, enquanto na sua ausência são vermiculitizadas (Churchman, 1980). Malcolm et al. (1969) relataram que compostos orgânicos complexantes também removeram as lâminas de hidróxi-Al entrecamadas de argilominerais interestratificados 2:1-2:2, formando montmorilonita. Ácidos orgânicos complexantes também influem na reação de hidrólise e na precipitação do Al (Kwong & Huang, 1979), bem como no tipo e na cristalização de óxidos de Al (Kodama & Schnitzer, 1980; Huang & Violante, 1986) e de ferro (Schwertmann et al., 1986).

## ESTABILIDADE MINERAL E INTEMPERISMO

Quando uma rocha é submetida ao intemperismo químico, alguns minerais são alterados mais rapidamente do que outros, formando novos minerais, com possíveis perdas de constituintes. A estabilidade ou a resistência ao intemperismo de um mineral depende da dureza, da clivagem, do coeficiente de expansão, dos defeitos no cristal e da solubilidade em ambientes específicos, além do tamanho do grão ou sua área superficial específica (ASE), e, obviamente, das condições do ambiente em questão.

Examinando as assembléias de minerais presentes em sedimentos sob variadas condições ambientais, Goldich (1938) desenvolveu séries de estabilidade para partículas de dimensão areia e silte, que ilustram a estabilidade relativa (ou a susceptibilidade ao intemperismo) dos minerais silicato primários mais comuns (Figura 5). Esta seqüência é similar à seqüência de cristalização dos minerais comuns em rochas ígneas, chamada de série de reação de Bowen (1928): da olivina (1890 °C) ao quartzo (570 °C). De fato, são duas séries de reações (Klein & Hurlbut, 1993): uma série descontínua de minerais ferromagnesianos (olivina, piroxênios, anfibólios e biotita) e uma série contínua de feldspatos plagioclásios. A estreita relação entre a série de Goldich (estabilidade mineral relativa) e a ordem de cristalização (série de reação de Bowen) é explicada pelo grau de desequilíbrio entre o ambiente de alta temperatura do magma, no qual o mineral se forma, e a baixa temperatura do ambiente terrestre, no qual o mineral intemperiza. Craig & Loughnan (1964) e Anand & Gilkes (1984) confirmaram a validade da seqüência de Goldich.

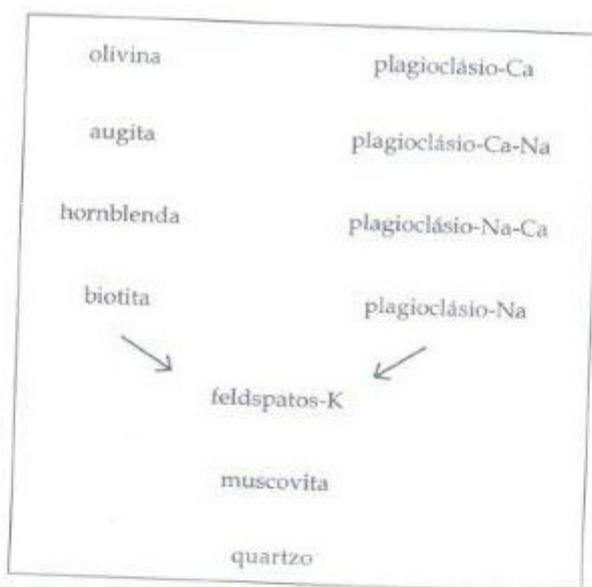


Figura 5. Séries de estabilidade para minerais das frações areia e silte. Fonte: Adaptada de Goldich (1938).

Minerais situados nas posições mais altas do diagrama de estabilidade, tais como olivina e plagioclásios-Ca (anortita), são mais facilmente intemperizados e são os primeiros a desaparecer das frações areia e silte do solo como resultado da ação da intemperização química. Minerais situados na base do diagrama, tais como o quartzo e a muscovita, são os mais resistentes ao intemperismo, sendo esperados em solos intensivamente intemperizados, como os Latossolos argilosos gibbsíticos do Brasil Central (Gomes et al., 2004; Resende et al., 2005).

O grau de desequilíbrio entre a temperatura da formação do mineral e a do ambiente do solo explica qualitativamente as estabilidades relativas dos silicatos primários. Todavia, há determinados fatores específicos dos minerais que também influenciam estas estabilidades relativas. Segundo Sticher & Bach (1966), a estabilidade intrínseca dos silicatos depende do caráter iônico e covalente das ligações Si-O-Si e Si-O-M, que influem no comprimento das mesmas; da condensação da estrutura, que depende do caráter das ligações e do arranjo dos tetraedros; da substituição do Si por Al, e; da eletronegatividade dos íons metálicos, a qual prejudica a resistência da ligação. Considerando tais aspectos, podem ser definidos alguns princípios de estabilidade dos silicatos:

- i) a estabilidade cresce com o aumento do grau de condensação da estrutura, isto é, com o compartilhamento dos O entre os tetraedros. Assim, nesossilicatos < ciclossilicatos < inossilicatos < filossilicatos < tectossilicatos. Nessa seqüência, aumenta a razão Si/O e, como conseqüência, a quantidade de ligação com forte caráter covalente Si-O na estrutura, conferindo maior estabilidade;
- (ii) a estabilidade decresce no grupo estrutural com o aumento da substituição do Si pelo Al: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) > albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) > anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ );
- (iii) a estabilidade decresce no grupo estrutural com o decréscimo da eletronegatividade dos íons metálicos: hiperstênio ( $\text{Mg,FeSiO}_3$ ) > wollastonita  $\text{CaSiO}_3$ ;
- (iv) a estabilidade é afetada pelo tipo e estrutura do poliedro metal-íon-O ligando as unidades de silicato, que depende do tamanho e carga dos íons, além de outros fatores. Por isso, a zirconita ( $\text{ZrSiO}_4$ ) é um dos minerais mais estáveis, apesar de sua estrutura ser baseada em tetraedros de Si isolados, idêntica à da olivina ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}\text{SiO}_4$ ), que é dos menos estáveis. A diferença está relacionada com a elevada carga do  $\text{Zr}^{4+}$  que induz maior densidade de empacotamento dos átomos de O na zirconita, impondo, assim, maior estabilidade ao mineral.

A estabilidade de um mineral não depende somente das suas características estruturais, mas também do processo de intemperização atuante no ambiente em que está inserido, bem como do tamanho de partícula (área superficial do cristal). Hendricks & Whittig (1968) constataram na intemperização da rocha andesita que os plagioclásios micrólitos (cristais pequenos) se alteraram antes dos fenocristais (cristais grandes) de olivina e de plagioclásios. Isto confirma que a diminuição do tamanho das partículas modifica a estabilidade dos minerais, visto que o aumento da ASE acelera a intemperização.

À medida que os solos evoluem, sua composição mineral começa a depender mais do ambiente de intemperização do que da composição do seu material de origem. Por esta razão, as associações de argilominerais nos solos são consideradas indicadoras do grau de desenvolvimento do solo. Com base na freqüência dos minerais, Jackson et al. (1948) e Jackson & Sherman (1953) propuseram uma seqüência de estabilidade para minerais da fração argila de solos (Jackson, 1968), constituída por 13 estádios, em ordem crescente de estabilidade (Quadro 1), que correspondem a índices de intemperismo. Neste contexto, a composição mineral da fração argila pode ser usada para estabelecer o estágio de intemperização de um solo, conforme o número índice: números baixos representam minerais que são facilmente intemperizados e

são mais abundantes em solos jovens; por outro lado, números elevados representam minerais que são relativamente resistentes ao intemperismo e são abundantes em solos velhos. A fração argila do solo é composta comumente por três a cinco minerais dominantes. A média ponderada dos números desses minerais estabelece o estágio de intemperização do solo. A média de intemperização ( $m$ ) é calculada como  $m = \Sigma(p s) / \Sigma p$ , em que  $p$  = teor de um mineral no solo;  $s$  = estágio de intemperização do mineral (Quadro 1);  $\Sigma$  é o somatório dos valores de  $p$  e  $s$  de todos os minerais presentes no solo. No contexto da intemperização de minerais, a idade do solo não está relacionada com a idade temporal, mas com a quantidade de água que lixiviou através do perfil do solo.

**Quadro 1.** Sequência de estabilidade e índices de intemperismo para minerais da fração argila de solos

Índice de intemperismo	Mineral
<b>Estádios recentes (solos jovens)</b>	
1	Gipso, halita, sais solúveis
2	Calcita, dolomita, apatita
3	Olivina, anfibólios, piroxênios
4	Biotita, glauconita, clorita, nontronita
5	Albita, plagioclásios, microclínio
6	Quartzo, cristobalita, tridimita
<b>Estádios intermediários</b>	
7	Muscovita, ilita
8	Vermiculita
9	Esmectitas (montmorilonita, beidelita)
9	Clorita-Al pedogênica, VHE, EHE <sup>(1)</sup>
<b>Estádios avançados (solos altamente intemperizados)</b>	
10	Caulinita, haloisita
11	Gibbsita
12	Óxidos de ferro (goethita, hematita)
13	Óxidos de titânio (anatásio, rutilo, ilmenita), zirconita, coríndon

<sup>(1)</sup>VHE, EHE: vermiculita e esmectita com hidróxi-Al entrecamadas, respectivamente.

Fonte: adaptado de Jackson (1968).

Minerais em solos ligeiramente intemperizados (até o índice 5), incluindo evaporitos (p.ex., gipso e calcita) e silicatos primários (exceto quartzo e muscovita), podem intemperizar rapidamente em condições favoráveis, isto é, quando há elevada disponibilidade de água. Minerais descritos nos índices 6 a 9, principalmente os argilominerais secundários, intemperizam lentamente, enquanto os minerais nos

índices 10 a 13, caulinita e óxidos, são muito resistentes à intemperização, pois, normalmente, já são produtos do ambiente de intemperização. Alguns dos minerais podem compor seqüências de intemperização, tal como muscovita → illita → caulinita → gibbsita. Entretanto, alguns autores indicam que o índice atribuído originalmente a alguns minerais é discutível. É o caso dos minerais VHE (vermiculita com hidróxi-Al entrecamadas) e EHE (esmectita com hidróxi-Al entrecamadas) que, atualmente, são considerados mais estáveis do que a esmectita (Karathanasis, 1988) e da haloisita que é metaestável em relação à caulinita. No solo, a presença da haloisita no horizonte C e da caulinita nos horizontes A e B indica a transformação haloisita → caulinita.

### Dissolução Experimental de Silicatos

A dissolução de minerais em laboratório confirma as observações de campo efetuadas por Goldich (Nagy, 1995; Banfield & Hamers, 1997). Como esperado, as taxas de dissolução das olivinas, piroxênios e anfibólios são maiores do que as dos filossilicatos (Quadro 2). De maneira geral, a maioria dos filossilicatos mostra taxas de dissolução relativamente similares, sendo maiores no caso da biotita e do talco. Também dentro da expectativa, o mineral menos solúvel é o quartzo. Como informação adicional, os resultados experimentais também comprovam aumento das taxas de dissolução em soluções mais ácidas e em soluções alcalinas e com a elevação da temperatura (Nagy, 1995).

Banfield & Hamers (1997) observaram que a taxa de dissolução da mica por indução biológica pode ser mais rápida do que a taxa de dissolução abiótica, conforme mostra a flogopita com aumento da taxa para  $2 \times 10^{-14} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ( $20 \text{ fmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) quando o K foi removido da solução. Isso equivale à remoção do  $\text{K}^+$  da solução pelas plantas, ilustrando a intensificação da dissolução das micas como fonte do nutriente na rizosfera, onde micas trioctaedrais mostram-se melhores supridoras de K do que as micas dioctaedrais (McBride, 1994): flogopita > biotita > illita > muscovita. O efeito de fatores estruturais e ambientais na disponibilidade de K no solo é discutido por Curi et al. (2005) e no capítulo IV.

Os resultados obtidos em laboratório não são diretamente extrapoláveis para as condições naturais. Murphy et al. (1998) estimaram uma taxa de dissolução para a biotita de  $6 \times 10^{-20} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ( $60 \text{ zmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), com base na liberação de  $\text{K}^+$  em saprólito e solo desenvolvido de quartzo-diorito, nas montanhas Luquillo, Costa Rica (22 °C, 4.200 mm de chuvas). Esse local tem a mais rápida taxa de intemperização de rochas silicatadas documentada na superfície terrestre (White et al., 1998). De maneira geral, nos solos, as taxas de dissolução dos minerais tendem a ser de uma a três ordens de magnitude mais lentas do que as obtidas nos experimentos de laboratório (Hochella & Banfield, 1995; White, 1995), o que é atribuído a diversos fatores, a saber: heterogeneidade do sistema solo afetando a movimentação e o acesso das soluções aos sítios de reação e reações de intemperização incongruentes com a formação de fases secundárias em íntima relação com os minerais primários (Hochella & Banfield, 1995). Com o desaparecimento dos minerais mais reativos em relação às fases residuais mais estáveis (quartzo, caulinita, muscovita e gibbsita), as taxas de intemperização no solo tendem a decrescer com o tempo. Assim, no decorrer da intemperização, os solos apresentam inicialmente

incremento na fertilidade relacionada com a liberação de nutrientes dos silicatos, ao passo que os solos muito intemperizados refletem o esgotamento das fontes desses nutrientes e o predomínio de fases minerais residuais resistentes ao intemperismo. Este fundamento também está expresso na série de estabilidade de Jackson (Quadro 1).

**Quadro 2.** Taxas de dissolução de minerais obtidas experimentalmente (25 °C), em condição afastada do equilíbrio

Mineral	Fórmula idealizada	Taxa de dissolução	pH
		mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	
Quartzo	SiO <sub>2</sub>	~10 <sup>-18</sup> (1 amol)	7
Albita	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3 x 10 <sup>-17</sup> (30 amol)	5
Feldspato-K	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4 x 10 <sup>-17</sup> (40 amol)	5
Flogopita	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	4 x 10 <sup>-17</sup> (40 amol)	5
Biotita	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	6 x 10 <sup>-17</sup> (60 amol)	5
Muscovita	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	1 x 10 <sup>-17</sup> (10 amol)	5
Clorita	(Mg <sub>4</sub> ,Fe)(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	3 x 10 <sup>-17</sup> (30 amol)	5
Montmorilonita	Ca(Si <sub>4</sub> AlMg)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	4 x 10 <sup>-18</sup> (40 amol)	5
Talco	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	1 x 10 <sup>-16</sup> (0,1 fmol)	5
Antofilita (anfíbólio)	(Mg,Fe) <sub>3</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> )(OH,F)	3 x 10 <sup>-16</sup> (0,3 fmol)	5
Diopsídio (piroxênio)	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2 x 10 <sup>-15</sup> (2 fmol)	4,8
Enstatita (piroxênio)	MgSiO <sub>3</sub>	2 x 10 <sup>-14</sup> (20 fmol)	4,8
Forsterita (olivina)	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2 x 10 <sup>-14</sup> (20 fmol)	5

Fonte: Adaptado de Nagy (1995); Banfield & Hamers (1997).

## Solubilidade do Mineral

Com base nas taxas de dissolução experimentais, foi calculado o tempo necessário para a dissolução completa de alguns minerais (Quadro 3). A relação mostra que minerais aparentemente insolúveis são, na realidade, pouco solúveis. Observa-se também que as magnitudes de tempo e as estabilidades relativas dos minerais são consistentes com a observação geológica expressa na série de estabilidade de Goldich (Figura 5).

Aparente discrepância para alguns minerais (p.ex., quartzo) com relação à seqüência de estabilidade de Jackson (1968) (Quadro 1) é explicada pela maior solubilidade (ou menor estabilidade) desses minerais quando presentes na fração argila do solo. A solubilidade das partículas de um mesmo mineral tende a aumentar exponencialmente em razão do aumento da energia livre da superfície com o decréscimo do seu raio a partir de algumas dezenas de nanômetros (Adamson, 1976; Hochella & Banfield, 1995).

**Quadro 3.** Tempo aproximado calculado para a dissolução completa de uma esfera ou cubo com  $\varnothing$  1 mm de vários minerais em solução diluída a pH 5 e 25 °C, com base em experimentos de laboratório

Mineral	Tempo
	ano
Quartzo	34.000.000
Caulinita	6.000.000
Muscovita	2.600.000
Epidoto	923.000
Microclínio	921.000
Albita	575.000
Sanidina	291.000
Gibbsita	276.000
Andesina	80.000
Bitownita	40.000
Biotita	38.000
Enstatita	10.100
Diopsídio	6.800
Forsterita	2.300
Anortita	112
Dolomita	1,6
Calcita	0,1

Fonte: Drever (1997); Langmuir (1997).

No quadro 3, observa-se que a taxa de intemperização da maioria dos minerais primários (em milhares a milhões de anos), bem como da formação de minerais secundários, é tão lenta que a constituição mineralógica geral de um solo não deve mudar significativamente no decurso da existência de um indivíduo ou de algumas gerações. Portanto, é de se perguntar se há algum motivo prático para preocupação com as seqüências ou taxas de intemperização de minerais (Rai & Kittrick, 1989). Para muitos, este assunto é irrelevante e, para outros, restringe-se ao conhecimento acadêmico. No entanto, as perturbações antrópicas (por mineração, drenagem, dragagem, poluição industrial, descarte de rejeitos, etc.) com exposição de materiais à superfície ou o descarte de materiais tecnogênicos, têm promovido mudanças extremamente rápidas (dias a meses) na composição (mineralógica e química) de solos e das águas, com conseqüências desastrosas para o ambiente e comunidades afetadas. Em termos práticos e de curto prazo, as interações mineral-ambiente são relevantes na seleção de materiais para neutralizar a acidificação decorrente da mineração de materiais que contêm sulfetos (Jambor, 2000); na remediação de áreas contaminadas (Jackson, 1998), na contenção de resíduos radioativos (Curtis, 2000) e no uso alternativo de material de rochas moídas

como fonte de nutrientes para culturas anuais (Leonardos & Theodoro, 1999), diante de sua demanda por nutrientes a curto prazo.

Os valores do quadro 3 permitem comparar a estabilidade relativa dos diversos minerais, indicando que, sob determinadas condições, a intemperização com a dissolução completa de determinados minerais silicatos pode ser extremamente lenta, ou então muito rápida como no caso do carbonato. Os efeitos da intemperização dos minerais sob condições naturais em diversos ambientes do solo são tratados na seção seguinte.

## INTEMPERIZAÇÃO, FORMAÇÃO E OCORRÊNCIA DE MINERAIS NO SOLO

As alterações, transformações e neoformações de minerais que ocorrem no ambiente do solo no decurso da intemperização são condicionadas por numerosos fatores físicos, químicos e biológicos. Cada ambiente difere quanto aos fatores que controlam a alteração mineral e as assembléias minerais presentes. Diante do exposto, os fatores que determinam a intemperização dos minerais são: i) estabilidade estrutural intrínseca do mineral; ii) pH (concentração de prótons) da solução; iii) presença de ligantes complexantes (ácidos orgânicos, ânions inorgânicos); iv) área superficial específica do mineral; v) eficiência da remoção dos produtos solúveis da intemperização (por precipitação, lixiviação, etc.).

Análises microscópicas e espectrométricas (HRTEM, SEM, EXAFS, etc.) do regolito, em amostras de saprólito e solo, têm contribuído para a identificação de minerais primários em diversos graus de alteração e a formação de minerais secundários. Nos estádios iniciais da intemperização dos saprólitos, os minerais secundários podem substituir pseudomorficamente os minerais primários dos quais são derivados, mantendo continuidade estrutural visível nas análises microscópicas de alta resolução. Assim, Murphy et al. (1998) identificaram a transformação progressiva de grãos de biotita (espaçamentos basal  $d = 1,0$  nm)  $\rightarrow$  biotita alterada (1,05 nm)  $\rightarrow$  haloisita (0,85 nm)  $\rightarrow$  caulinita (0,7 nm), do centro do grão para a borda, retendo a morfologia do mineral original, apenas aumentando a espessura do grão no mesmo sentido. Em estádios de intemperização mais avançada, verifica-se neoformação de caulinita em vazios da mica alterada, sem orientação cristalográfica com a mica. Outros minerais, tais como partículas de quartzo, mostram corrosão na forma de cavidades de dissolução. A ausência de produtos secundários indica a transferência do Si para outros sítios.

Os minerais associados nas rochas também apresentam distintas susceptibilidades à intemperização, dependentes das suas características intrínsecas e das condições do ambiente (fluxos, composição da solução, etc.). Por exemplo, há certa relação entre a composição química do mineral original e o tipo de óxido secundário. Assim, minerais com altos teores de Al, tais como os feldspatos, podem dissolver originando gibbsita, enquanto minerais ferromagnesianos (olivinas, piroxênios, anfibólios) dissolvem originando óxidos de Fe (goethita, hematita). A intemperização de plagioclásios e hornblendas pode originar esmectitas diferenciadas, respectivamente, em espécies mais

aluminosas e mais ferríferas, mostrando a "memorização" química do mineral original no mineral secundário (Nahon, 1991).

Com o progresso da intemperização, a pseudomorfose das estruturas originais nos saprólitos tende a desaparecer por pedoturbação, sendo substituída por uma massa fina, identificada microscopicamente como plasma, constituída principalmente por argilominerais (filossilicatos) e óxidos (Fe, Al, Mn, Ti), que caracterizam os horizontes A e B dos solos (Nahon, 1991). A pedoturbação promove redistribuição e acumulação dos minerais, por meio dos fluxos percolantes, dos processos de expansão e contração promovidos pelos ciclos de umedecimento e secamento do solo, bem como de ações biológicas (bioturbação). Dessa forma é composta a matriz do solo, constituída pelos minerais secundários unidos em agregados estruturais (peds), interagindo com as soluções que percolam através dos poros, dando continuidade ao intemperismo, agora na forma de diferenciações pedológicas que são usadas na identificação das classes de solos (Embrapa, 2006).

O quadro 4 resume os principais minerais primários e os possíveis produtos da sua intemperização expressos na forma dos elementos liberados na solução do solo e de minerais secundários formados. No capítulo IV, são apresentados mais detalhes da estrutura dos minerais primários, relacionados com a facilidade de intemperismo e liberação de nutrientes.

Aspectos gerais relacionados com a intemperização, formação e ocorrência dos minerais mais comuns no solo são discutidos a seguir. Mais detalhes sobre o tema são encontrados em Dixon & Weed (1989), Nahon (1991), Churchman (2000) e Dixon & Schulze (2002).

**Quadro 4.** Alguns minerais primários e secundários e os possíveis produtos de sua intemperização afastada do equilíbrio

Mineral primário	Principais elementos liberados	Mineral secundário
Olivinas	Si, Al, Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	Serpentina, esmectita, goethita, caulinita, haloisita
Piroxênios e anfibólios	Si, Al, Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	Clorita, esmectita, calcita, talco, goethita
Feldspatos	Si, Al, K, Na, Ca	micas, esmectitas, haloisita, caulinita, gibbsita
Micas (biotita, muscovita)	Si, Al, Mg, Fe <sup>2+</sup> , K	Ilita, interestratificado mica-vermiculita, vermiculita, esmectita, interestratificado mica-caulinita, caulinita, haloisita, goethita, hematita, gibbsita
Cloritas	Si, Al, Mg, Fe <sup>2+</sup>	Vermiculita, interestratificado clorita-esmectita, esmectita, ilita, caulinita, haloisita
Esmectitas <sup>(1)</sup>	Mg, Fe <sup>2+</sup>	Esmectita com hidróxi entrecamadas, interestratificado caulinita-esmectita, caulinita, goethita
Vermiculitas <sup>(1)</sup>	Si, Al, Mg	Vermiculita com hidróxi entrecamadas

<sup>(1)</sup> minerais secundários.

## Aspectos Estruturais e Ocorrência de Minerais no Solo

### Olivinas, Piroxênios e Anfibólios

No solo, as olivinas, piroxênios e anfibólios, comumente referidos como minerais "ferromagnesianos", são muito susceptíveis à intemperização (Huang, 1989). A ordem de estabilidade dos minerais mais comuns é: olivina < hiperstênio < augita < hornblenda. A olivina ( $(Mg, Fe)_2SiO_4$ ) é um mineral comum em rochas ígneas escuras (gabro, peridoto, basalto), em coexistência com plagioclásios e piroxênios. Os primeiros minerais são formados em alta temperatura no magma (série de Bowen), enquanto as olivinas são rapidamente alteradas pelo intemperismo graças à sua baixa estabilidade no ambiente de superfície, razão pela qual são raramente encontradas no solo. Em condições de lixiviação moderada, as olivinas podem alterar para serpentinas ou esmectitas trioctaedrais, nontronita e materiais não-cristalinos. Em ambientes de lixiviação intensa (condições tropicais úmidas), os produtos são esmectita mal-cristalizada, caulinita, haloisita, goethita, hematita e ferrihidrita. A intemperização de piroxênios (augita, hiperstênio) tende a originar clorita e esmectita, bem como calcita quando a taxa de liberação do Ca é maior do que a dissolução completa do piroxênio. Com a remoção completa do Ca e Mg e parcial do Si, os produtos são caulinita, haloisita e óxidos de Fe. Segundo Huang (1989), os anfibólios (hornblenda) apresentam seqüência de intemperização similar à dos piroxênios. Os minerais clorita, esmectita, óxidos de Fe e gibbsita foram resultantes da alteração da hornblenda.

### Feldspatos

Os feldspatos, distinguidos em feldspatos potássicos ( $KAlSi_3O_8$ , ortoclásio e microclínio) e a série dos plagioclásios (de albita  $NaAlSi_3O_8$  a anortita  $CaAl_2Si_2O_8$ ), estão presentes nas frações areia e silte de muitos solos (Huang, 1989). Todavia, sua quantidade varia com a rocha de origem e com a intensidade das reações de intemperização, podendo estar ausentes em solos muito intemperizados. A persistência dos feldspatos nos solos está relacionada com a natureza desses minerais (tamanho de partícula, composição química, irregularidades na superfície do cristal, etc.), clima, relevo, grau de lixiviação, ação de compostos orgânicos complexantes e outras variáveis. De acordo com a série de Goldich (Figura 5), os feldspatos apresentam a seguinte ordem de estabilidade: anortita < bitownita < labradorita < andesina < oligoclásio < albita < feldspatos potássicos. Esta ordem está relacionada com o decréscimo de Al e de Ca na estrutura dos minerais. No grupo dos feldspatos potássicos, o microclínio é mais estável do que o ortoclásio, graças à sua simetria triclínica onde os átomos de O ocupam menor volume em comparação à simetria monoclínica do ortoclásio.

Os produtos da intemperização dos feldspatos podem ser a montmorilonita em climas semi-áridos e bacias mal drenadas sob clima tropical e a caulinita, a haloisita, até a gibbsita em condições de boa drenagem e fluxo intenso. Materiais não-cristalinos podem ser produtos intermediários nestas alterações e neoformações.

## Micas

As rochas ígneas são a fonte original das micas na superfície terrestre. As condições de pressão e temperatura durante a cristalização do magma favorecem a formação de micas trioctaédricas. Na subsequente fase de baixa temperatura, as micas trioctaédricas podem ser transformadas em muscovita ou clorita. Durante o metamorfismo e a diagênese (p.ex., alterações mineralógicas ocorridas sob pressões e temperaturas não muito diferentes das ambientais), as micas também podem ser transformadas ou formar-se por regeneração de filossilicatos degradados, bem como por crescimento autigênico (p.ex., por cristalização no próprio local de origem). Em geral, a concentração de mica é maior em sedimentos, principalmente folhelhos. Pelo seu caráter detrítico, todas as espécies de micas componentes de rochas podem ocorrer em solos (Fanning et al., 1989; Thompson & Ukrainczyk, 2002).

Apesar de as micas trioctaédricas serem mais abundantes nas rochas, micas dioctaédricas predominam nos solos, graças à maior susceptibilidade das micas trioctaédricas ao intemperismo e à sua transformação em micas dioctaédricas. Por isso, as micas mais abundantes nos solos são mais semelhantes à muscovita, sendo chamadas de illita, quando na fração argila, enquanto as do tipo biotita tendem a ocorrer apenas nas frações grosseiras em solos pouco intemperizados, ou persistem apenas em horizontes subsuperficiais e saprólitos nos solos mais intemperizados. A quantidade de mica na fração argila freqüentemente aumenta no horizonte superficial em decorrência do maior intemperismo da mica nas frações mais grosseiras ou da incorporação de materiais micáceos eólicos. Na fração argila do solo, a mica tende a ser mais abundante na fração argila grossa (2 a 0,2 $\mu$ m).

Existe correlação positiva estreita entre o teor de mica dos solos e o seu correspondente material de origem. Solos originados de basalto e gabro são normalmente livres de mica, enquanto os de granito, gnaisse, calcários, filitos, folhelhos, argilitos e arenitos podem conter minerais micáceos em quantidades expressivas (Kämpf & Curi, 2003). Em solos desenvolvidos de material de origem livre de mica, a presença deste mineral tende a indicar adição de sedimentos.

As micas são os minerais com K mais comuns nos solos. No processo de intemperismo das micas, o K<sup>+</sup> é liberado, transformando-as em vermiculita e esmectita, ou interstratificações com esses minerais. Entre as micas há diferenças quanto à velocidade e intensidade da liberação de K<sup>+</sup> e, conseqüentemente, também quanto à sua susceptibilidade à alteração, que é maior nas trioctaédricas (biotita) e menor nas dioctaédricas (muscovita) (Mackintosh & Lewis, 1968). Esta diferença é atribuída aos seguintes aspectos estruturais (Norrish, 1973): i) nas micas trioctaédricas, o comprimento da ligação K-O é maior (~0,3 nm), o que faz esta ligação ser mais fraca do que nas micas dioctaédricas (K-O = 0,285 nm); ii) nas micas dioctaédricas, a repulsão exercida pelos íons Al<sup>3+</sup> octaédricos sobre o H<sup>+</sup> da OH desvia este H em direção ao sítio octaédrico vago. Por outro lado, nas micas trioctaédricas, o vetor da ligação OH é perpendicular ao plano da camada, pois o H é igualmente repelido pelos cátions (Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) que estão ocupando todas as posições octaédricas (Brown et al., 1978). Em conseqüência, a maior proximidade dos íons H<sup>+</sup> aos íons K<sup>+</sup> nas micas trioctaédricas produz maior repulsão e uma ligação

mais fraca do K do que nas micas dioctaedrais. Isso explica porque a biotita se altera e libera o K mais rapidamente do que a muscovita. Esta resistência da muscovita pode explicar o fato de a presença de micas no solo não significar, necessariamente, alta disponibilidade de K para as plantas.

Usualmente, a presença de mica nos solos está associada com seqüências de transformação e intemperismo do tipo mica → vermiculita, mica → VHE → caulinita ou mica → caulinita. A transformação biotita → vermiculita pela ação de plantas atuando na absorção de K foi demonstrada por Mortland et al. (1956). Outros autores descrevem a neoformação pseudomórfica de caulinita a partir de biotita na fração areia de saprólitos de rochas metamórficas (Muggler, 1998), a alteração progressiva da biotita em caulinita (Dong et al., 1998; Murphy et al., 1998) e a transformação biotita → esmectita na fração silte de Planossolo (Mota & Oliveira, 1999).

### Vermiculitas

Vermiculitas macroscópicas (geralmente interestratificadas com biotita ou flogopita) ocorrem em rochas máficas e ultramáficas, gnaiesses, xistos, mármore e rochas graníticas. Em solos e sedimentos, a vermiculita forma-se somente a partir da alteração da mica (Douglas, 1989; Wilson, 1999). Há, entretanto, registro de sua formação pela alteração da clorita por remoção do  $Fe^{2+}$  ou sua oxidação e remoção juntamente com a lâmina  $Mg(OH)_2$  (Herbillon & Makumbi, 1975; Adams, 1976; Rabenhorst et al., 1982). A transformação da mica em vermiculita compreende várias etapas e condições (Douglas, 1989): i) a liberação do K entrecamadas por difusão e sua substituição por outros cátions; a retirada do K pode ser integral de todas as entrecamadas, ou, quando parcial, origina um mineral interestratificado mica-vermiculita; ii) a oxidação do  $Fe^{2+}$  da biotita com perda de prótons dos grupos OH octaédricos, seguida da retirada do  $Fe^{3+}$  da estrutura (Norrish, 1973); iii) a orientação das oxidrilas favorece a alteração mais rápida da biotita (trioctaedral) para vermiculita, em comparação com a muscovita (dioctaedral) (Basset, 1960).

As vermiculitas não tendem a ser argilominerais dominantes nos solos, sendo rara a menção de argilominerais com o comportamento padrão de vermiculita em solos brasileiros. Geralmente, são denominadas vermiculitas aluminosas ou "cloritizadas", ou, ainda, chamadas de clorita-vermiculita, e, atualmente, de vermiculita com hidróxi-Al entrecamadas (VHE). Isto é explicável pelo fato de a mica, em solos ácidos, sob condições de intenso intemperismo, poder ser transformada diretamente em VHE, sem passar pelo estágio intermediário de vermiculita propriamente dita. Minerais interestratificados mica-vermiculita e mica-VHE são comuns em solos em estádios intermediários de intemperismo.

### Esmectitas

Quanto à sua origem, as esmectitas mais comuns nos solos (montmorilonita, beidelita, nontronita) podem ser: i) herdadas do material de origem, principalmente folhelhos, argilitos e calcários; ii) produtos da transformação de micas, vermiculitas e cloritas máficas; ou iii) neogênicas, precipitadas diretamente da solução. As esmectitas são argilominerais característicos de Vertissolos, mas podem estar presentes também em outros solos, conferindo ou não propriedades vérticas, como Planossolos, Plintossolos,

Chernossolos, Luvisolos, Gleissolos, Neossolos Litólicos, Espodosolos, Argissolos, Cambissolos e Neossolos Flúvicos (Kämpf & Curi, 2003). Sua formação e preservação são favorecidas em pedoambientes com drenagem restrita ou não, com suprimento de soluções ricas em Si, Al, Mg, Fe, e lixiviação mínima. Em solos, as beidelitas são produtos do intemperismo de minerais que já apresentam carga tetraedral, tais como micas e cloritas. Na cristalização de esmectitas a partir da solução do solo, meios ligeiramente ácidos ( $\text{pH} < 6,7$ ) ou alcalinos ( $\text{pH} > 8$ ) que proporcionam maior solubilização de Al tendem a favorecer a beidelita, enquanto valores intermediários de pH com ausência de Al para competir por sítios tetraedrais tendem a favorecer a formação da montmorilonita (Borchardt, 1989; Righi et al., 1995, 1998). Beidelitas foram identificadas em Cambissolos e Podzólicos eutróficos do Alto Rio Purus, Acre (Volkoff et al., 1989) e em solos vérticos do Recôncavo Baiano (Ribeiro et al., 1990).

Nos solos, as esmectitas estão geralmente saturadas com Ca e Mg. Entretanto, com a acidificação do meio há liberação de Al da estrutura, com formação de Al-OH que precipitam nas entrecamadas, originando esmectitas com hidróxi-Al entrecamadas (Kämpf et al., 1995). Há indicações de que a remoção do Al-OH das entrecamadas, pela ação complexante de compostos orgânicos, possa reverter o processo (Brahy et al., 2000). Com aumento da taxa de lixiviação e dessilicação, as esmectitas originam caulinita e óxidos de Fe (no caso específico da nontronita), através de um estágio intermediário com caulinita-esmectita interestratificada (Kämpf et al., 1995), ou diretamente à caulinita (Volkoff et al., 1989). No processo, a esmectita perde gradualmente a lâmina octaedral (Delvaux & Herbillon, 1995). Em Chernossolos e Neossolos Litólicos derivados de rochas ultrabásicas, foi observada a interestratificação clorita-esmectita, como estágio intermediário na transformação de clorita em esmectita (Pinto & Kämpf, 1996).

### Cloritas

As cloritas ocorrem em rochas metamórficas de metamorfismo regional de baixo a médio grau. São constituintes ocasionais em rochas ígneas, provavelmente de origem secundária por alteração deutérica ou hidrotermal de minerais ferromagnesianos primários (mica, piroxênio, anfibólio, granada, olivina); são comuns em rochas básicas alteradas e em rochas sedimentares e são de origem detrítica ou diagenética (Bailey, 1975).

Nos solos, as cloritas são minerais primários herdados de rochas metamórficas ou ígneas, ou produtos da alteração de minerais ferromagnesianos, como hornblenda, biotita e outros. O teor e a frequência de clorita em solos são baixos e sua ocorrência está relacionada com o material de origem. A baixa frequência pode ser decorrente da sua pouca estabilidade ou da dificuldade de distingui-la quando em pequenas quantidades na presença de caulinita, vermiculita e esmectita (Barnhisel & Bertsch, 1989). Quanto maior o seu teor em  $\text{Fe}^{2+}$ , maior é a susceptibilidade das cloritas máficas à alteração. Sua dissolução é completa em ambientes ácidos ( $\text{pH} < 4,5$ ) com alta concentração de ácidos orgânicos complexantes. Em condições menos ácidas e na ausência de complexantes, as cloritas são vermiculitizadas. Cloritas e sua transformação em esmectita, bem como interestratificados clorita-esmectita, foram encontrados em Chernossolos e Neossolos Litólicos desenvolvidos em rochas ultrabásicas (Pinto & Kämpf, 1996).

### Vermiculita e Esmectita com Hidróxi-Al Entrecamadas (VHE e EHE)

Argilominerais VHE e EHE ocorrem comumente em solos ácidos (Kämpf & Curi, 2003). As condições favoráveis para a formação de lâminas hidróxi-Al entrecamadas em vermiculita e esmectita são (Rich, 1968): i) intemperismo ativo para liberar íons Al; ii) ambiente moderadamente ácido, em torno de pH 5; iii) baixo teor de matéria orgânica, para evitar a complexação do Al; iv) umedecimento e secamento freqüentes. Esses minerais ocorrem principalmente na fração argila grossa (2-0,2  $\mu\text{m}$ ) dos solos e tendem a aumentar de concentração nos horizontes superficiais do perfil de solo (Kämpf & Curi, 2003), o que indica sua formação pedogênica e resistência ao intemperismo. As vermiculitas com lâminas hidróxi-metal entrecamadas são termodinamicamente mais estáveis que a caulinita, sendo compatível sua ocorrência associada com gibbsita (Karathanasis, 1988). A biociclagem de Si também pode contribuir para a estabilidade de VHE e EHE nos horizontes superficiais do solo. A ocorrência de esmectita nos horizontes superficiais e de esmectita com hidróxi-Al nos horizontes subsuperficiais de solos tem sido interpretada como uma transformação EHE  $\rightarrow$  esmectita por despolimerização do Al entrecamadas através da complexação com ácidos orgânicos (Brahya et al., 2000).

### Caulinita e Haloisita

A alta ocorrência caulinita nos solos deve-se em parte à possibilidade da sua formação a partir de muitos minerais, desde que haja remoção parcial de cátions básicos e de Si. O processo de dessilicação parcial dominante nas regiões de clima quente e úmido favorece a formação e a estabilidade da caulinita (monossilatização) nos solos. Por esta razão, a caulinita é o argilomineral mais abundante e comum nos solos brasileiros, ocorrendo praticamente em todas as classes de solos, sendo abundante nos Latossolos, Nitossolos, Argissolos, Plintossolos e Cambissolos (Kämpf & Curi, 2003). Em saprólitos de rochas que contêm micas, podem ocorrer macrocristais de caulinita ( $\varnothing$  até 2 mm), formados por transformação pseudomórfica da biotita e da muscovita (Muggler, 1998). Estas macrocaulinitas tendem a desaparecer no solo, possivelmente por dissolução, recristalizando na forma de microcaulinitas ( $\varnothing \leq 2 \mu\text{m}$ ), ou por bioturbação. A caulinita e a interestratificação caulinita-esmectita também são comuns em Vertissolos.

A haloisita é menos estável que a caulinita e é mais freqüente e abundante em solos de depósitos vulcânicos e em estádios incipientes de intemperismo (horizontes C). Isto explica sua baixa freqüência em solos brasileiros. Em Cambissolos Húmicos e Latossolos Brunos (RS e SC), foi identificada a presença de haloisita com espaçamento basal igual a 0,7 nm, associada às caulinitas altamente desordenadas. Há também referência de pequenas quantidades de haloisita 0,7 nm em Argissolos, Latossolos e Neossolos Litólicos. Haloisitas-1,0 nm e 0,7 nm foram identificadas em saprólitos de rochas vulcânicas e em caulins originados da alteração de anortosito. Haloisita tubular, predominante ou em proporção equivalente à caulinita, foi observada por microscopia eletrônica em solos desenvolvidos de riolito (Neossolo Litólico, Cambissolo e Argissolo), em ambiente altimontano favorável à formação e preservação da haloisita (Ghani, 1996).

### Aluminossilicatos Mal Cristalizados

Argilominerais aluminossilicatos mal cristalizados são produtos do intemperismo de minerais de rochas e de solos. Sua proporção no solo ou no saprólito depende do grau e do ambiente de intemperização, variando desde dominante no intemperismo de cinzas vulcânicas (Andisols e Andosols) a praticamente inexistente em Latossolos. Dadas as condições requeridas para a formação da alofana, da imogolita e de constituintes semelhantes à alofana, é pouco provável sua ocorrência em quantidades significativas em solos do Brasil. Todavia, minerais não-cristalinos indefinidos podem constituir estágio intermediário na seqüência de intemperização de minerais primários e formação de minerais secundários. Por exemplo, no intemperismo de granodioritos, foi constatada por microscopia eletrônica a formação de um material não-cristalino na alteração de plagioclásios e feldspatos-K, como produto intermediário e precursor na formação de esmectita e haloisita (Banfield & Eggleton, 1990).

### Óxidos de Ferro

O Fe originalmente presente na forma de  $Fe^{2+}$  na estrutura de minerais primários (olivinas, piroxênios, anfibólios, micas e outros) oxida a  $Fe^{3+}$  antes ou depois de sua liberação do mineral fonte pela intemperização, precipitando como óxidos e oxihidróxidos de  $Fe^{3+}$ , que são tratados coletivamente pelo termo geral "óxidos" de Fe. Esses minerais estão presentes em quase todos os solos, representados principalmente por goethita e hematita, que imprimem, respectivamente, colorações bruno-amareladas e avermelhadas aos solos. A goethita ( $\alpha$ -FeOOH) é o óxido de Fe mais comum e freqüente nos solos, ocorrendo comumente associada com a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Todavia, estes dois minerais requerem condições distintas para sua formação: a goethita é favorecida em ambientes mais úmidos e, ou com teores relativamente elevados de matéria orgânica (MO), enquanto a hematita requer ambientes mais secos com baixa concentração de MO. Na sua formação, a goethita e a hematita admitem substituição do  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$ , na proporção de até 0,33 mol mol<sup>-1</sup> e ~0,15 mol mol<sup>-1</sup>, respectivamente, que está associada ao grau de dessilicação do ambiente. Em ambientes mal drenados, que proporcionam condição para ação de microrganismos anaeróbicos, os óxidos de Fe podem ser submetidos a ciclos de oxidação e redução, originando precipitados de baixa cristalinidade na forma de ferrihidrita (Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O) e lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH). A maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) origina-se pela oxidação do óxido primário magnetita [(Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] e por aquecimento (300 a 425 °C) de goethita e ferrihidrita em presença de matéria orgânica. Por sua estreita relação com as condições do ambiente, os óxidos de Fe podem ser úteis como indicadores pedogênicos (Kämpf & Curi, 2000).

### Óxidos de Alumínio

Dentre os minerais hidróxidos e oxihidróxidos de  $Al^{3+}$ , a gibbsita [(Al(OH)<sub>3</sub>] é o mais comum nos solos. A gibbsita forma-se a partir da dissolução de qualquer aluminossilicato em ambiente de forte intemperização (alta pluviosidade e fluxo livre da água), com intensa lixiviação de Si (dessilicação extrema). Compostos orgânicos podem complexar o Al, impedindo a formação de gibbsita no solo.

## Óxidos de Titânio

O anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) comumente origina-se da intemperização de silicatos que contenham Ti. A partir da oxidação e hidrólise da ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), forma-se o pseudorutilo, o qual, por dissolução, pode originar rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) ou anatásio. Em virtude de sua resistência à intemperização, os óxidos de Ti têm sido usados como minerais índice na determinação do material de origem do solo, na avaliação do grau de uniformidade do material constituinte do solo e na estimativa do grau de intemperismo do solo.

## Relação de Fatores Pedoambientais e a Presença e Formação de Minerais Secundários no Solo

Nesta seção, apresenta-se uma síntese desses fatores em relação aos principais minerais secundários em ambientes de solos brasileiros. Para mais detalhes, as obras de Buol et al. (1997), Kämpf & Curi (2000), Kämpf & Curi (2003), Resende et al. (2005), ou similares, devem ser consultadas.

### Gibbsita

Sua ocorrência é favorecida em condições de clima quente e úmido; materiais de origem bastante envelhecidos e alterados, resultando solos argilosos; vegetação nativa de cerrado ou floresta; relevo suavizado, favorecendo rápido fluxo de água no solo e conseqüente baixa atividade da sílica em solução e baixa concentração de cátions básicos; além de longo tempo de exposição do material do solo aos agentes bioclimáticos.

### Hematita

As condições (pedo)ambientais que favorecem a ocorrência de ferrihidrita (necessário precursor da hematita) e sua subseqüente transformação em hematita são: clima com temperaturas mais elevadas (rápida mineralização da biomassa, proporcionando baixa complexação do Fe) ou menor atividade da água; pH próximo de 7; alto teor de Fe na rocha original; vegetação nativa de cerrado, floresta ou caatinga; relevo suavizado resultando elevada taxa de liberação de Fe e longo tempo de intemperismo de minerais com Fe na sua estrutura.

### Goethita

Tem ocorrência favorecida por: clima mais úmido e, ou, mais frio (maior presença de matéria orgânica, atuando na complexação de Fe; pH mais baixo; baixo teor de Fe na rocha original; vegetação nativa de cerrado, floresta ou caatinga; posições tendendo para mais côncavas na paisagem, favorecendo maior período de residência da água e taxa mais baixa de liberação de Fe, além de longo tempo de exposição dos minerais com Fe na sua estrutura aos agentes bioclimáticos.

### **Caulinita**

As condições gerais que favorecem a ocorrência de caulinita são: clima quente e úmido; diversos materiais de origem; vegetação nativa variável; relevo que propicie remoção parcial de cátions básicos e de sílica, e tempo mediano de intemperismo de diversos minerais.

### **Vermiculita**

Os principais fatores (pedo)ambientais relacionados com a ocorrência deste mineral são: clima mais seco; materiais de origem que contêm mica em sua composição; vegetação nativa mais caducifólia; relevo que permita alta atividade de sílica em solução; e moderado a curto tempo de intemperismo de minerais micáceos.

### **Esmectitas**

As condições gerais de ocorrência destes minerais são: clima mais seco; materiais de origem, principalmente folhelhos, argilitos e calcários; vegetação nativa mais caducifólia ou graminóide e matas-galerias subtropicais; relevo rebaixado ou suavizado que permita baixas taxas de fluxo de água, mantendo alta concentração de sílica e de Mg no sistema; e curto tempo de exposição de minerais, tais como micas, vermiculitas e cloritas máficas, aos agentes bioclimáticos.

### **Vermiculita e Esmectita com Hidróxi-Al Entrecamadas (VHE e EHE)**

Têm sua ocorrência favorecida por: clima quente (baixo teor de matéria orgânica, evitando a complexação do Al) e úmido; pH próximo a 5; materiais de origens que contêm minerais cujos produtos de alteração originem vermiculita e esmectita; vegetação nativa variável; relevo que permita concentração média a alta de Si e Al; e tempo de exposição do material do solo aos agentes bioclimáticos que resulte intemperismo ativo para liberar íons Al.

## **Exemplos de Mineralogia da Fração Argila de Solos Brasileiros**

Visando a servir como exemplos destas relações, foram selecionados Latossolos e Vertissolos, classes de solos com mineralogia bem contrastantes.

### **Latossolos**

Os principais fatores (pedo)ambientais associados aos Latossolos brasileiros são: clima quente e úmido; materiais de origem muito envelhecidos (p.ex., sedimentos nas chapadas do Planalto Central) ou relativamente mais recentes (p.ex., sedimentos terciários indiscriminados na parte mais elevada da Bacia Amazônica); vegetação nativa de cerrado ou floresta; relevo suavizado favorecendo rápido fluxo de água nos solos do Planalto Central (alta permeabilidade) ou fluxo mais lento na Bacia Amazônica (menor

permeabilidade) e baixa atividade da sílica em solução, no primeiro caso, e atividade semelhante àquela do Al, no segundo caso, e baixa concentração de cátions básicos, em ambas as situações, atribuídos à pobreza química de ambos os sedimentos e ao longo período de exposição do material do solo aos agentes bioclimáticos nas chapadas da região dos cerrados e ao período relativamente menor na parte superior de Bacia Amazônica. Como consequência da atuação destes fatores, verifica-se mineralogia da fração argila dominada por caulinita, gibbsita, goethita e hematita, nos solos das chapadas da região dos cerrados, e por caulinita e goethita, nos solos da parte superior de Bacia Amazônica.

### Vertissolos

Os principais fatores (pedo)ambientais relacionados com os Vertissolos brasileiros são: clima mais seco; material de origem mais rico em nutrientes; vegetação nativa mais caducifólia (p.ex., no semi-árido da Bahia) ou graminóide e matas-galerias subtropicais (por exemplo, na Campanha Oeste do RS); relevo rebaixado no primeiro caso e suave no segundo caso, facilitando baixas taxas de fluxo de água influenciadas pelo clima mais seco principalmente na Bahia e por problemas de drenagem no RS, mantendo elevada concentração de sílica e de Mg no sistema; e relativamente curto período de exposição de minerais do tipo 2:1 (micas, vermiculitas e cloritas máficas) aos agentes bioclimáticos. Desse conjunto de fatores resulta uma mineralogia da fração argila em que as esmectitas (argilominerais expansivos do tipo 2:1) tendem a ser os minerais dominantes ou exclusivos nestes solos.

## MODELAGEM TERMODINÂMICA NA INTEMPERIZAÇÃO DE MINERAIS

Conforme mencionado anteriormente, o intemperismo químico é essencialmente controlado pela presença de água, seja como agente, seja como solvente ou meio de transporte. Desta maneira, a fase aquosa do solo - a solução do solo - que contém elementos dissolvidos ou elementos associados com os minerais, representa o meio em que ocorrem as reações químicas na intemperização desses minerais. Assim como os processos de dissolução e precipitação de minerais afetam a composição química da solução do solo, os atributos químicos da solução do solo (mais especificamente as atividades iônicas - veja detalhes a respeito de atividade iônica no capítulo I) e a estabilidade intrínseca dos minerais envolvidos influem na ação desses processos. Em decorrência desta reciprocidade, a análise da composição da solução do solo pode contribuir para elucidar processos de intemperização química dos minerais, tais como predizer a estabilidade ou a dissolução e precipitação de minerais no solo (McBride, 1994; Wolt, 1994; Karathanasis, 2002; Essington, 2004). Nesta modelagem, são aplicados fundamentos de termodinâmica química, adaptados à condição do solo como sistema aberto. Inicialmente, são tratados aspectos relacionados com a solubilidade de minerais e sua aplicação na predição da

estabilidade mineral. Na seqüência, é abordada a avaliação da estabilidade de minerais com a construção de diagramas de estabilidade ou solubilidade. Finalizando, são discutidos as restrições e pressupostos na aplicação da modelagem do equilíbrio químico para a predição da intemperização de minerais nos solos.

## Solubilidade Mineral e Diagramas de Estabilidade

O processo de dissolução ou precipitação de um sólido AB, em contato com a solução do solo, pode ser descrito pela reação geral 15 (Sposito, 1994):



em que A e B representam as fases aquosa. A constante de equilíbrio para esta reação é definida por:

$$K_{eq} = (A)(B)/(AB) \quad (16)$$

na qual os parênteses significam atividades. Considerando que a fase sólida AB está no seu estado-padrão (sólido cristalino ou amorfo), então a constante de equilíbrio é igual à constante do produto de solubilidade:  $K_{eq} = K_{ps}$ ; sendo a atividade do sólido = 1. Então:

$$K_{ps} = (A)(B) \quad (17)$$

Nas reações de dissolução-precipitação, freqüentemente, as fases aquosas presentes na solução do solo alcançam um equilíbrio mútuo antes de alcançarem o equilíbrio com a fase sólida, conforme a reação 15. Nessas circunstâncias, a atividade das fases aquosas na solução representa o produto da atividade iônica (PAI):

$$PAI = (A)(B) \quad (18)$$

Para determinar o PAI, é necessário conhecer previamente a composição da solução do solo por meio da análise em laboratório, seguida da aplicação de um modelo de especiação iônica (p.ex., MINTEQA2, GEOCHEM-PC, etc.) para o cálculo dos valores do PAI. O  $K_{ps}$  é a constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) da reação de dissolução do mineral, sendo específico para o mineral em questão e para a reação de dissolução, obtido de valores tabulados (p.ex., Lindsay, 1979). Todos esses cálculos requerem dados termodinâmicos confiáveis e algumas concessões com relação ao equilíbrio químico (Bigham & Nordstrom, 2000).

Nesta etapa, é interessante abordar alguns aspectos teóricos da precipitação de novas fases sólidas, apresentados por McBride (1994). A precipitação de uma nova fase sólida a partir dos íons em solução somente acontecerá quando o  $K_{ps}$  desta fase for excedido, ou seja, é necessário alcançar certo grau de supersaturação. Isto se deve ao fato de os núcleos do cristal inicialmente formados terem solubilidade mais alta em relação aos cristais maiores que crescem a partir destes núcleos. Esta diferença na solubilidade de uma mesma fase sólida decorre do fato de minúsculos núcleos apresentarem energia de superfície mais alta do que os cristálitos maiores.

A viabilidade da precipitação de uma fase sólida a partir dos íons em solução pode ser testada, comparando-se o produto de atividade iônica (PAI) com o produto de solubilidade do sólido cristalino ( $K_{ps}$ ). A razão PAI/ $K_{ps}$  define: a subsaturação (PAI/ $K_{ps} < 1$ ), a saturação (PAI/ $K_{ps} = 1$ ) e a supersaturação (PAI/ $K_{ps} > 1$ ) da solução com respeito a uma fase sólida. Considerando o maior produto de solubilidade dos cristálitos pequenos e núcleos, a precipitação em soluções homogêneas somente pode se iniciada quando a solução estiver supersaturada por uma margem elevada (PAI/ $K_{ps} > 100$ ). Assim, as supersaturações extremas favorecem a formação de alta taxa de núcleos de cristal e produzem numerosos cristais muito pequenos ou mesmo sólidos não-cristalinos. Uma supersaturação mínima, por outro lado, pode gerar taxas de nucleação excessivamente baixas, limitando o crescimento de cristais a apenas poucos núcleos ou até impossibilitando a formação de cristais.

Quanto à precipitação em soluções do solo, é provável que ocorra a formação de núcleos de cristal na superfície de outros sólidos preexistentes, pois as superfícies minerais e orgânicas podem catalisar a etapa de nucleação da cristalização. Tais superfícies reduzem ou removem a barreira de energia à nucleação, especialmente em casos em que há similaridade cristalográfica entre a superfície e a fase precipitante (ver transformação pseudomórfica de minerais). Desta maneira, a supersaturação necessária para iniciar a precipitação é reduzida (McBride, 1994).

Para prever a formação de espécies minerais pode ser usada a equação 19 em que se calcula o índice de saturação (IS).

$$IS = \log (PAI/K_{ps}) \quad (19)$$

Para um mineral específico, valores positivos de IS indicam supersaturação, enquanto valores negativos indicam subsaturação. Na condição de equilíbrio, o IS tem valor zero. A condição de subsaturação (IS negativo) para o mineral em questão indica que ele não é estável no ambiente e tende a dissolver-se caso esteja presente. A solução supersaturada (IS positivo) em relação ao mineral indica que há potencial para a sua precipitação no ambiente. Portanto, com base no valor de IS, é possível inferir a condição de estabilidade, de dissolução ou de formação de minerais (Sposito, 1994).

**Exemplo:** Uso do IS para testar a hipótese do mineral quartzo ( $SiO_2$ ) dissolver-se no solo conforme a seguinte reação de dissolução (reação 20):



$$K_{ps} = (H_4SiO_4) / 2(H_2O) (SiO_2) \quad (21)$$

Assumindo a atividade de sólidos e da água como igual a 1, obtém-se:

$$K_{ps} = (H_4SiO_4) \quad (22)$$

Segundo Lindsay (1979):

$$K_{ps} (\text{quartzo}) = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Portanto,

$$\log K_{ps} = -4 \quad (23)$$

Uma solução do solo em que a atividade do  $H_4SiO_4$  é igual a  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  estará em equilíbrio com o quartzo; soluções em que a atividade do  $H_4SiO_4$  é maior estarão supersaturadas, com possibilidade de precipitação do quartzo. As soluções com valores menores estarão subsaturadas, indicando tendência de dissolução do quartzo.

Apesar da sólida fundamentação teórica do procedimento anteriormente exposto, as relações entre os valores do PAI e  $K_{ps}$  não são suficientes para comprovar a ausência ou a presença do mineral em questão. Para isso são necessários procedimentos de identificação apropriados (difratometria de raios-X, espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e outros) para os minerais considerados. Outras limitações do método dizem respeito à presença de minerais metaestáveis (existência temporária), minerais de baixa cristalinidade e de composição variada (solução sólida), para os quais são desconhecidas as reais constantes termodinâmicas, o que acrescenta maior incerteza nas estimativas do PAI e  $K_{ps}$  (Essington, 2004).

Os diagramas de estabilidade ou de solubilidade termodinâmica são outra forma utilizada para prever a estabilidade, formação e intemperização de minerais presentes no solo. Para isto são considerados: as reações de solubilidade dos minerais, os valores de energia livre padrão e as constantes de equilíbrio (ou de solubilidade) das reações presumidas (Lindsay, 1979). O texto a seguir foi compilado de vários autores (Kittrick, 1969, 1977; Lindsay, 1979; Rai & Kittrick, 1989; Sposito, 1994; Wolt, 1994; Langmuir, 1997; Drever, 1997; Karathanasis, 2002; Essington, 2004). Mais detalhes dos diagramas de estabilidade e solubilidade dos minerais podem ser obtidos no capítulo III.

O diagrama de estabilidade (ou de solubilidade, ou de atividade) é um gráfico em duas ou três dimensões, no qual os eixos têm como variáveis as atividades dos íons na solução. A estabilidade do mineral é representada por uma linha no diagrama bidimensional e por uma superfície no diagrama tridimensional. Quando as linhas de estabilidade de dois ou mais minerais são incluídas no diagrama, tem-se a estabilidade relativa dos respectivos minerais. Com a inclusão das atividades dos íons mensurados (calculados a partir da composição da solução do solo), pode ser identificado o estado da solução em relação aos vários minerais. Na construção de um diagrama de estabilidade, são considerados não só a identificação dos minerais presentes no sistema que contém os elementos de interesse ao estudo e que possam controlar a atividade dos respectivos íons no ambiente em questão, mas também o estabelecimento das reações de dissolução dos minerais.

No exemplo a seguir, considera-se que o sistema é constituído por caulinita, montmorilonita, gibbsita, quartzo e sílica amorfa. Para cada um destes minerais é estabelecida uma reação de solubilidade, que é relacionada com a constante de equilíbrio  $K_{eq}$  (ou constante de solubilidade  $K_{ps}$ ) conhecida (Lindsay, 1979).

Considerando a incerteza dos valores de  $K_{ps}$  ou  $K_{eq}$ , podem ser criadas "janelas" de estabilidade para a caulinita e gibbsita (Figura 6), por meio da inclusão das linhas de

estabilidade baseadas em diferentes valores de  $K_{eq}$  (Kittrick, 1977; Lindsay, 1979) e, como é exemplificado no caso específico da montmorilonita para pH 6 e 7. As relações de estabilidade dos minerais gibbsita, caulinita e montmorilonita, representadas no diagrama, permitem algumas interpretações sobre o comportamento desses minerais.

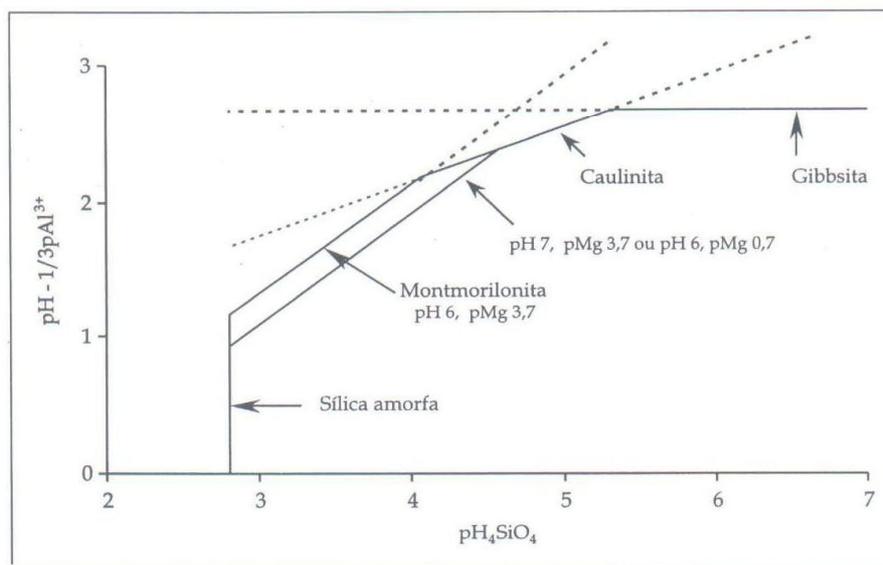


Figura 6. Linhas de estabilidade para um sistema simples.

A partir da figura 6, é possível um entendimento qualitativo da dissolução e formação de minerais (intemperismo) no solo a longo prazo. Pelo fato de ser a sílica um componente relativamente móvel nos solos, o eixo  $pH_4SiO_4$ , equivalente a  $-\log(H_4SiO_4)$ , pode ser visualizado como a "seta" da intensidade (ou tempo) de intemperização, representando da esquerda para a direita o incremento da dessilicagem (ou do intemperismo) do solo [Nota:  $pH_4SiO_4 = 7$  significa que a atividade do  $H_4SiO_4$  é igual a  $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). A atividade do  $H_4SiO_4$  é, portanto, maior à esquerda do gráfico ( $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) do que à direita ( $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ) ( $0,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ )]. A montmorilonita é mais estável sob alta atividade de  $H_4SiO_4$  na solução do solo, aumentando seu campo de estabilidade com o incremento do pH. Considerando a linha de solubilidade da montmorilonita a pH 7, quando a atividade do  $H_4SiO_4$  cair abaixo de  $10^{-3,7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) a caulinita torna-se mais estável que a montmorilonita. Quando a atividade de  $H_4SiO_4$  ficar abaixo de  $10^{-5,3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), a gibbsita torna-se mais estável que a caulinita. Isto é observado na natureza, onde a gradativa remoção do Si pela lixiviação promove a seqüência de intemperização predita na figura 6: montmorilonita  $\rightarrow$  caulinita  $\rightarrow$  gibbsita. Onde as linhas de estabilidade se interceptam no diagrama, os respectivos minerais estão em equilíbrio. Assim, os pares montmorilonita - sílica amorfa, montmorilonita - caulinita, caulinita - gibbsita são compatíveis. Por outro lado, sílica amorfa - gibbsita e montmorilonita - gibbsita são pares incompatíveis. Todavia, a micro-heterogeneidade nos solos possibilita

a coexistência de sítios distintos, distanciados por apenas alguns nanômetros, com minerais cuja ocorrência associada não seria termodinamicamente compatível. A partir da análise da solução do solo, os valores de pH, Al e Si convertidos em atividade podem ser incluídos no diagrama, mostrando a situação das amostras em relação às linhas de estabilidade. A análise mineralógica do solo complementa as informações necessárias para a interpretação da atual condição de estabilidade dos minerais em questão.

Em lugar do diagrama (Figura 6), a opção mais simples é usar o cálculo do PAI a partir da análise da solução e a predição da formação dos vários minerais com base no índice de saturação [ $IS = \log (PAI/Kps)$ ]. Valores positivos de IS indicam a condição de supersaturação e valores negativos subsaturação, o que permite interpretar a respectiva condição de estabilidade dos minerais (Sposito, 1994; McBride, 1994).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Há diversas objeções quanto à aplicação de modelos termodinâmicos a sistemas abertos complexos como os solos, onde as transformações entre os componentes são impulsionadas por fluxos de matéria e energia para e da circunvizinhança (Wolt, 1994; McBride, 1994; Karathanasis, 2002). Na realidade, os solos estão geralmente em estado de desequilíbrio total, com condições de equilíbrio dinâmico (*steady-state*) apenas local ou parcialmente estabelecidas. Razões para isso incluem as reações (lentas e incongruentes) de dissolução e formação de minerais e a lixiviação intermitente que perturba o estabelecimento do equilíbrio sólido-solução. Além disso, as fases sólidas formadas e que parecem aproximar-se do equilíbrio com a solução são, com frequência, de composição complexa e possivelmente metaestáveis. Em consequência, a visualização dos solos como sistemas "próximos" ao equilíbrio requer alguns pressupostos simplificados.

Do ponto de vista prático, se um mineral pode precipitar e dissolver congruentemente com rapidez suficiente para controlar a solubilidade e é estável no solo pelo período de tempo de interesse, este mineral pode ser tratado como uma fase sólida verdadeira que alcança o equilíbrio com a solução. Apesar de o equilíbrio verdadeiro ser raramente alcançado nos sistemas minerais complexos típicos dos solos, a aproximação ao equilíbrio (ou a pressuposição de quase-equilíbrio) representa a direção da mudança na composição e mineralogia do solo. Nesse contexto, os modelos de equilíbrio químico termodinâmico têm-se revelado ferramentas úteis na predição da intemperização (dissolução e formação) de minerais nos solos.

## LITERATURA CITADA

- ADAMS, W.A. Experimental evidence on the origin of vermiculite in soils of lower Palaeozoic sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:793-796, 1976.
- ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces*. New York, John Wiley & Sons, 1976. 698p.

- ANAND, R.R. & GILKES, R.J. Mineralogical and chemical properties of weathered magnetite grains from lateritic saprolite. *J. Soil Sci.*, 35:559-567, 1984.
- BAILEY, S.W. Chlorites. In: GIESEKING, G.E., ed. Soil components. Inorganic components. New York, Springer, 1975. v.2. p.191-263.
- BANFIELD, J.F. & EGGLETON, R.A. Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite, and K-feldspar weathering. *Clays Clay Miner.*, 38:77-89, 1990.
- BANFIELD, J.F. & HAMERS, R.J. Processes at minerals and surfaces with relevance to microorganisms and prebiotic synthesis. *Rev. Mineral.*, 35:81-122, 1997.
- 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 Science Society of America, 1989. p.729-788.
- BASSET, W.A. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 71:449-456, 1960.
- BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U. & CARLSON, L. Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In: SKINNER, H.C.W. & FITZPATRICK, R.W., eds. Biomineralization processes of iron and manganese - Modern and ancient environments. Cremlingen-Destedt, Catena Verlag, 1992. p.219-232.
- BIGHAM, J.M. & NORDSTROM, D.K. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Rev. Mineral.*, 40:351-403, 2000.
- BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W. & SCHULZE, D.G. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & SCHULZE, D.G., eds. Soil mineralogy with environmental applications. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p.323-366.
- BLOWES, D.W. & PTACEK, C.J. Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. In: BLOWES, D.W. & JAMBOR, J.L., eds. The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Waterloo, Mineralogical Association of Canada, 1994. p.271-292. (Short Course Handbook, 22).
- BLUM, A.E. & STILLINGS, L.L. Feldspar dissolution kinetics. *Rev. Mineral.*, 31:291-351, 1995.
- BORCHARDT, G.A. Smectites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.675-727.
- BOWEN, N.L. The evolution of igneous rocks. New Jersey, Princeton University Press, 1928. Não Paginado.
- BUOL, S.W.; HOLE, F.D.; MCCRACKEN, J.R. & SOUTHARD, R.J. Soil genesis and classification. 4.ed. Iowa, State University Press, 1997. 527p.
- BRAHY, V.; TITEUX, H. & DELVAUX, B. Incipient podzolization and weathering caused by complexation in a forest Cambisol on loess as revealed by a soil solution study. *Eur. J. Soil Sci.*, 51:475-484, 2000.
- BROWN, G.; NEWMAN, A.C.D.; RAYNER, J.H. & WEIR, A.H. The structures and chemistry of soil clay minerals. In: GREENLAND, D.J. & HAYES, M.H., eds. The chemistry of soil constituents. Chichester, John Wiley & Sons, 1978. p.29-178

- CAMPBELL, L.S. Anthropogenic influences on mineral interactions. Section 2: In: COTTER-HOWELLS, J.D.; CAMPBELL, L.S.; VALSAMI-JONES, E. & BATCHELDER, M., eds. Environmental mineralogy: Microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management. London, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 2000. p.109-115
- CARROL, D. Rock weathering. New York, Plenum Press, 1970. 203p.
- CHURCHMAN, G.J. Clay minerals formed from micas and chlorites in some New Zealand soils. *Clay Miner.*, 15:59-76, 1980 .
- CHURCHMAN, G.J. The alteration and formation of soil minerals by weathering. In: SUMNER, M.E., ed. Handbook of soil science. New York, CRC Press, 2000. p.F3-F76.
- COTTER-HOWELLS, J.D.; CAMPBELL, L.S.; VALSAMI-JONES, E. & BATCHELDER, M., eds. Environmental mineralogy: Microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management. London, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 2000. 414p.
- CRAIG, D.C. & LOUGHNAN, F.C. Chemical and mineralogical transformations accompanying the weathering of basic volcanic rocks from New South Wales. *Aust. J. Soil Res.*, 2:218-234, 1964.
- CURI, N.; KÄMPF, N. & MARQUES, J.J. Mineralogia e formas de potássio em solos brasileiros. In: YAMADA, T. & ROBERTS, T.L., eds. Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba, Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 2005. p.71-91.
- CURTIS, C.D. Mineralogy in long-term nuclear waste management. In: VAUGHAN, D.J. & WOGELIUS, R.A., eds. Environmental mineralogy. Budapest, Eötvös University Press, 2000. p.333-350.
- DELVAUX, B. & HERBILLON, A.J. Pathways of mixed-layer kaolin-smectite formation in soils. In CHURCHMAN, G.J.; FITZPATRICK, R.W. & EGGLETON, R.A., eds Clays controlling the environment. INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, 1995. Proceedings. 1995. p.457-461.
- DENT, D. Acid sulphate soils: A baseline for research and development. Wageningen, International Institute for Land Reclamation and Improvement, 1986. 200p.
- DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. 1244p.
- DIXON, J.B. & SCHULZE, D.G., eds. Soil mineralogy with environmental applications. Madison, Soil Science Society of America, 2002. 806p.
- DONG, H.; PEACOR, D.R. & MURPHY, S.F. The study of progressive alteration of igneous biotite to kaolinite throughout a weathered soil profile. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62:1881-1887, 1998.
- DOUGLAS, L.A. Vermiculites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America., 1989. p.635-674.
- DREVER, J.I. The geochemistry of natural waters. Prentice Hall, Upper Saddle River, 1997. 436p.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.
- ESSINGTON, M.E. Soil and water chemistry. Boca Raton, CRC Press, 2004. 523p.
- ESWARAN, H. & BIN, W.C. A study of a deep weathering profile on granite in peninsular Malaysia. III. Alteration of feldspars. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:154-158, 1978.
- EVANGELOU, V.P. Pyrite oxidation and its control. Boca Raton, CRC Press, 1995. 293p.
- EVANGELOU, V.P. Environmental soil and water chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1998. 564p.
- FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z. & EL-DESOKY, M.A. Micas. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.551-634.
- FANNING, D.S. & FANNING, M.C.B. Soil: Morphology, genesis, and classification. New York, Wiley, 1989. 395p.
- FANNING, D.S.; RABENHORST, M.C.; BURCH, S.N.; ISLAM, K.R. & TANGREN, S.A. Sulfides and sulfates. In: DIXON, J.B. & SCHULZE, D.G., eds. Soil mineralogy with environmental applications. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p.229-260.
- GHANI, N.L.B. Caracterização morfológica, física, química, mineralógica, gênese e classificação de solos altimontanos derivados de riolito e migmatito da Serra do Mar-PR. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1996. 174p. (Tese de Mestrado)
- GOLDICH, G.G. A study in rock weathering. *J. Geol.*, 46:17-58, 1938.
- GOMES, J.B.V.; CURI, N.; MOTTA, P.E.F.; KER, J.C.; MARQUES, J.J.G.S.M. & SCHULZE, D.G. Análise de componentes principais de atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos do bioma Cerrado. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:137-153, 2004.
- HENDRICKS, D.M. & WHITTIG, L.D. Andesite weathering. I. Mineralogical transformation from andesite to saprolite. *J. Soil Sci.*, 19:135-146, 1968.
- HERBILLON, A.J. & MAKUMBI, M.N. Weathering of chlorite in a soil derived from a chlorite schist under humid tropical conditions. *Geoderma*, 13:89-104, 1975.
- HOHELLA, M.F. & BANFIELD, J.F. Chemical weathering of silicates in nature: A microscopic perspective with theoretical considerations. *Rev. Mineral.*, 31:353-406, 1995.
- HUANG, P.M. Feldspars, olivines, pyroxenes, and amphiboles. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.975-1050.
- HUANG, W.H. & KELLER, W.D. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: Simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces. *Am. Mineral.*, 55:2076-2094, 1970.
- HUANG, P.M. & VIOLANTE, A. Influence of organic acids on crystallization and surface properties of precipitation products of aluminum. In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M., eds. Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.159-222.

- JACKSON, M.L.; TYLER, S.A.; WILLIS, A.L.; BOURBEAU, G.A. & PENNINGTON, R.P. Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments. I. Fundamental generalizations. *J. Phys. Colloid Chem.*, 52:1237-1260, 1948.
- JACKSON, M.L. & SHERMAN, G.D. Chemical weathering of minerals in soils. *Adv. Agron.*, 5:219-318, 1953.
- JACKSON, M.L. Weathering of primary and secondary minerals in soils. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 9., Adelaide, 1968. *Transactions. Adelaide, 1968. v.4. p.281-292.*
- JACKSON, T.A. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: PARKER, A. & RAE, J.E., eds. *Environmental interactions of clays. Berlin, Springer-Verlag, 1998. p.93-205.*
- JAMBOR, J.L. The relationship of mineralogy to acid- and neutralisation-potential. In: COTTER-HOWELLS, J.D.; CAMPBELL, L.S.; VALSAMI-JONES, E. & BATCHELDER, M., eds. *Environmental mineralogy: Microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management. London, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 2000. p.141-159.*
- KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. *Tópicos ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.107-138*
- KÄMPF, N. & CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. & ALVAREZ V., V.H., eds. *Tópicos ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3. p.1-54.*
- KÄMPF, N.; SCHNEIDER, P. & GIASSON, E. Propriedades, pedogênese e classificação de solos construídos em áreas de mineração na bacia carbonífera do baixo Jacuí (RS). *R. Bras. Ci. Solo*, 21:79-88, 1997.
- KÄMPF, N.; SCHNEIDER, P. & MELO, P.F. Alterações mineralógicas em sequência Vertissolo-Litossolo na região da Campanha no Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 19:349-357, 1995.
- KANTOR, W. & SCHWERTMANN, U. Mineralogy and genesis of clays in red-black soil toposequences on basic igneous rocks in Kenya. *J. Soil Sci.*, 25:67-78, 1974.
- KARATHANASIS, A.D. Compositional and solubility relationships between aluminum-hydroxyinterlayered soil-smectites and vermiculites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:1500-1508, 1988.
- KARATHANASIS, A.D.; EVANGELOU, V.P. & THOMPSON, Y.L. Aluminum and iron equilibria in soil solutions and surface waters of acid mine watersheds. *J. Environ. Qual.*, 17:534-543, 1988.
- KARATHANASIS, A.D.; THOMPSON, Y.L. & EVANGELOU, V.P. Temporal solubility trends of aluminum and iron leached from coal spoils and contaminated soil material. *J. Environ. Qual.*, 19:389-395, 1990.
- KARATHANASIS, A.D. Mineral equilibria in environmental soil systems. In: DIXON, J.B. & SCHULZE, D.G., eds. *Soil mineralogy with environmental applications. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p.109-151.*

- KITTRICK, J.A. Soil minerals in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system and a theory of their formation. *Clays Clay Miner.*, 17:157-167, 1969.
- KITTRICK, J.A. Mineral equilibria and the soil system. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Science Society of America, 1977. p.1-25
- KITTRICK, J.A.; FANNING, D.S. & HOSSNER, L.R., eds. *Acid Sulfate Weathering*. Madison, Soil Science Society of America, 1982. 234p.
- KLEIN, C. & HURLBUT Jr., C.S. *Manual of mineralogy*. New York, Wiley, 1993. 681p.
- KODAMA, H. & SCHNITZER, M. Effect of fulvic acid on the crystallization of aluminum hydroxides. *Geoderma*, 24:195-205, 1980.
- KWONG, N.K.K.F. & HUANG, P.M. The relative influence of low-molecular-weight complexing organic acids on the hydrolysis and precipitation of aluminum. *Soil Sci.*, 128:337-342, 1979.
- LANGMUIR, D. *Aqueous environmental geochemistry*. Upper Saddle River, Prentice-Hall, 1997. 600p.
- LEONARDOS, O.H. & THEODORO, S.H. Fertilizing tropical soils for sustainable development. In: FORMOSO, M.L.L. & CERRI, C.C., eds. *Workshop on tropical soils*. Rio de Janeiro, Academia Brasileira de Ciências, 1999. p.143-153
- LINDSAY, W.L. *Chemical equilibria in soils*. New York, John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- LOUGHNAN, F.C. *Chemical weathering of the silicate minerals*. New York, Elsevier, 1969. 154p.
- MACKINTOSH, E.E. & LEWIS, D.G. Displacement of potassium from micas by dodecylammonium chloride. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 9., Adelaide, 1968. *Transactions*. Adelaide, 1968. v.4. p.695-703.
- MALCOLM, R.L.; NETTLETON, W.D. & MCCRACKEN, R.J. Pedogenic formation of montmorillonite from a 2:1-2:2 Intergrade clay mineral. *Clays Clay Miner.*, 16:405-414, 1969.
- McBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- MONTERROSO, C.; ALVAREZ, E. & MACIAS, F. Speciation and solubility control of Al and Fe in mine soil solutions. *Sci. Total Environ.*, 158:31-43, 1994.
- MORTLAND, M.M.; LAWTON, K. & UEHARA, G. Alteration of biotite to vermiculite by plant growth. *Soil Sci.*, 82:477-481, 1956.
- MOTA, F.O.B. & OLIVEIRA, J.B. Mineralogia de solos com excesso de sódio no Estado do Ceará. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:799-806, 1999.
- MUGGLER, C.C. Polygenetic Oxisols on Tertiary surfaces, Minas Gerais, Brazil: Soil genesis and landscape development. Wageningen, Landbouwniversiteit Wageningen, 1998. 185p. (Tese de Doutorado)

- MURPHY, S.F.; BRANTLEY, S.L.; BLUM, A.E.; WHITE, A.F. & DONG, H. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquilo Mountains, Puerto Rico: II. Rate and mechanism of biotite weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62:227-243, 1998.
- NAGY, K.L. Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. *Rev. Mineral.*, 31:173-233, 1995.
- NAHON, D.B. Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. New York, John Wiley, 1991. 313p.
- NORDSTROM, D.K. & SOUTHAM, G. Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. *Rev. Mineral.*, 35:361-390, 1997.
- NORRISH, K. Factors in the weathering of mica to vermiculite. In: INTERNATIONAL. CLAY CONFERENCE, Madrid, 1972. Proceedings. Madrid, Division de Ciencias, CSIC, 1973. p.417-432.
- PEDRO, C.; JAMAGNE, M. & BEGON, J.C. Mineral interactions and transformations in relation to pedogenesis during the Quaternary. *Soil Sci.*, 107:462-469, 1969.
- PINTO, L.F.S. & KÄMPF, N. Solos derivados de rochas ultrabásicas no ambiente subtropical do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, 20:447-458, 1996.
- POHLMAN, A.A. & McCOLL, J.G. Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:265-271, 1988.
- RABENHORST, M.C.; FOSS, J.E. & FANNING, D.S. Genesis of Maryland soils formed from serpentinite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:607-616, 1982.
- RAI, D. & KITTRICK, J.A. Mineral equilibria and the soil system. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.161-198.
- RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C. & REZENDE, S.B. Mineralogia de solos brasileiros: Interpretação e aplicações. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2005. 192p.
- RIBEIRO, L.P.; VOLKOFF, B. & MELFI, A.J. Evolução mineralógica das argilas em solos Vérticos do Recôncavo Baiano. *R. Bras. Ci. Solo*, 14:263-268, 1990.
- RICH, C.I. Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. *Clays Clay Miner.*, 16:15-30, 1968.
- RIGHI, D.; TERRIBILE, F. & PETIT, S. Low-charge to high-charge beidellite conversion in a Vertisol from South Italy. *Clays Clay Miner.*, 43:495-502, 1995.
- RIGHI, D.; TERRIBILE, F. & PETIT, S. Pedogenic formation of high-charge beidellite in a Vertisol of Sardinia (Italy). *Clays Clay Miner.*, 46:167-177, 1998.
- ROBERT, M. & BERTHELIN, J. Role of biological and biochemical factors in soil mineral weathering. In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M., eds. Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.453-496.
- ROWELL, D.L. Oxidation and reduction. In: GREENLAND, D.J. & HAYES, M.H.B., eds. The chemistry of soil processes. Chichester, Wiley, 1981. p.401-461.
- SAH, R.N.; MIKKELSEN, D.S. & HAFEZ, A.A. Phosphorus behavior in flooded-drained soils. II. Iron transformation and phosphorus sorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:1723-1729, 1989.

- SCHNITZER, M. Binding of humic substances by soil mineral colloids. In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M., eds. Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.77-102. (Special Publication, 17)
- SCHWERTMANN, U.; KODAMA, H. & FISCHER, W.R. Mutual interactions between organics and iron oxides. In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M., eds. Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.223-250.
- SHERMAN, G.D. The gênese and morphology of the alumina-rich laterite clays. In: SHERMAN, G.D. Problems in clay and laterite genesis. St. Louis, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1952. p.154-161.
- SPOSITO, G. The thermodynamics of soil solutions. New York, Oxford Clarendon Press, 1981.
- SPOSITO, G. The surface chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1984.
- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1989.
- SPOSITO, G. Chemical equilibria and kinetics in soils. New York, Oxford University Press, 1994.
- STEVENSON, F.J. Nature of divalent transition-metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. *Soil Sci.*, 123:10-17, 1977.
- STICHER, H. & BACH, R. Fundamentals in the chemical weathering of silicates. *Soils Fert.*, 29:321-325, 1966.
- STUCKI, J.W.; GOLDEN, D.C. & ROTH, C.B. Effects of reduction and reoxidation of structural iron on the surface charge and dissolution of dioctahedral smectites. *Clay Miner.*, 32:350-356, 1984.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. Aquatic chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1996. 1022p.
- SOUKUP, D.A.R. & ULERY, A.L. Smectites. In: DIXON, J.B. & SCHULZE, D.G., eds. Soil mineralogy with environmental applications. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p.467-499.
- TAN, K.H. Degradation of soil minerals by organic acids. In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M., eds. Interactions of soil minerals with natural organics and microbes. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.1-27.
- THOMPSON, M.L. & UKRAINCZYK, L. Micas. In: DIXON, J.B. & SCHULZE, D.G., eds. Soil mineralogy with environmental applications. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p.431-466.
- TURNER, F.T. & PATRICK, W.H. Chemical changes in waterlogged soils as a result of oxygen depletion. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 9., Adelaide, 1968. Transactions. Adelaide, 1968. v.4.p. 53-65.
- van BREEMEN, N. Redox processes of iron and sulfur involved in the formation of acid sulfate soils. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., eds. Iron in soils and clay minerals. Dordrecht, D. Reidel Publishing Company, 1988. p.825-841.
- VOLKOFF, B.; MELFI, A.J. & CERRI, C.C. Solos podzólicos e cambissolos eutróficos do Alto Rio Purús (Estado do Acre). *R. Bras. Ci. Solo*, 13:363-372, 1989.

- WHITE, A.F. Heterogeneous electrochemical reactions associated with oxidation of ferrous oxide and silicate surfaces. *Rev. Mineral.*, 23:467-509, 1990.
- WHITE, A.F. Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. *Rev. Mineral.*, 31:407-461, 1995.
- WHITE, A.F. & BRANTLEY, S.L. Chemical weathering rates of silicate minerals: An overview. *Rev. Mineral.*, 31:1-22, 1995.
- WHITE, A.F.; BLUM, A.E.; SCHULZ, M.S.; VIVIT, D.V.; STONESTROM, D.A.; LARSEN, M.; MURPHY, S.F. & EBERL, D. Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-term weathering fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62:209-226, 1998.
- WILSON, M.J. The origin and formation of clay minerals in soils: Past, present and future perspectives. *Clay Miner.*, 34:7-25, 1999.
- WOLT, J. *Soil solution chemistry: Applications to environmental science and agriculture*. New York, John Wiley & Sons, 1994. 345p.