

# CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS ARGILAS DOS SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL<sup>1</sup>

WENCESLAU J. GOEDERT<sup>2</sup>

## Sumário

Em colaboração com o trabalho de levantamento dos solos do Rio Grande do Sul, o autor realizou um estudo mineralógico das argilas, em 26 unidades de solos já mapeadas. A maioria desses solos estão situados na região do Planalto Sul-Rio-Grandense.

Foi utilizado como método principal de estudo a análise térmica diferencial, e como auxiliares a difração dos raios X e dados químicos.

O autor verificou uma grande variação entre os solos estudados e terminou por agrupá-los em cinco classes, moderadamente homogêneas, quanto à qualidade da fração argila.

## INTRODUÇÃO

A identificação da fração coloidal inorgânica dos solos é de grande interesse para a gênese e classificação dos solos diretamente e, indiretamente, para o estudo de sua fertilidade. As argilas e a matéria orgânica são responsáveis pela dinâmica do solo, principalmente no que diz respeito à retenção de água e de elementos nutritivos às plantas.

Assim, a Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo (DPFS), atualmente mapeando os solos do Rio Grande do Sul, enviou ao Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Sul, uma das Instituições colaboradoras no levantamento, as amostras para análise de identificação das argilas dos solos mapeados. O trabalho está sendo realizado pela Seção de Solos, junto à cadeira de Geologia Agrícola da Escola de Agronomia "Eliseu Maciel".

A caracterização qualitativa das argilas, geralmente exige a adoção de mais um método de identificação. Procedemos a análise térmica diferencial e os resultados são bastante superficiais. Algumas amostras foram trabalhadas pelo aparelho de difração dos raios X, pertencente ao Instituto Tecnológico do Rio Grande do Sul (ITERS).

<sup>1</sup> Trabalho apresentado no X Congresso Brasileiro de Ciências do Solo em Piracicaba, 1965. Constitui o Boletim Técnico n.º 52 do Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Sul (IPEAS).

<sup>2</sup> Eng.º Agrônomo, técnico da Seção de Solos do IPEAS, Praça 7 de Julho, 52, Pelotas, Rio Grande do Sul.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Material

Foram estudadas 55 amostras de fração argila de solos correspondentes aos perfis coletados pela equipe de levantamento, como segue:

### Região do Planalto Sul-rio-grandense

a) *Sub ordem latossolo*. Constituída por unidades de mapeamento do Planalto Sul-Rio-Grandense e que apresentam as características gerais dos latossolos ou seja: 1. Perfis profundos; 2. Transição difusa ou gradual entre horizontes; 3. Relação  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  baixa, inferior a 2,3; 4. Baixo teor de silte; 5. A capacidade de troca de cátions (CTC) da fração argila é menor que 12 mE/100 g de argila (calculada); 6. Percentagem de saturação de bases, baixa (V%).

No Rio Grande do Sul foram constatadas as seguintes unidades de mapeamento com aquelas características: Vacaria, São Borja, Durox, Estação, Passo Fundo, Cruz Alta, Sto. Ângelo, Erechim, Herval Grande e Carazinho.

Com exceção do solo Cruz Alta cujo material de origem é uma mistura de arenito e basalto, as demais unidades de mapeamento são originárias do basalto.

b) *Região do Planalto*. Nas partes mais elevadas, foram encontrados solos que apresentam como características comuns o seguinte: 1. Teores elevados de matéria orgânica no horizonte A, de coloração preta N/O; 2. Teores elevados de alumínio trocável (acima de 5 mE/100 g); 3. Teores elevados de silte; 4. Percentagem de saturação de bases (V%) muito baixa (inferior a 15%).

Estes solos já não são considerados latossolos, sendo de uma maneira geral, agrupados como "Solos, de Altitude" com a inclusão das unidades de mapeamento *Podzol* (*Podzol*); *Bom Jesus* (*Brun Acid*) e *Podzol "Intergrade" Bom Jesus* (*Brun Acid*).

Todos possuem o basalto com material originário: estão situados acima de 1.000 metros de altura onde a precipitação anual é superior a 1.800 mm.

c) *Região do Planalto*. O relêvo foi muito dissecado pelos rios (Bacia do Alto Uruguai), predominando duas unidades de mapeamento (*Ciriaco* e *Charrua*) que apresentam as seguintes características: unidade de mapeamento *Charrua*, são litossolos, isto é, solos AD com saturação de bases alta. A fertilidade destes solos é alta; unidade de mapeamento *Ciriaco*, é um "Reddish Prairie Soil", apresentando as seguintes características:

1. solos ABC com horizonte A mólico, isto é, saturado com cálcio, de coloração escura, mais de 1% C e mais de 15 cm de profundidade;

2. horizonte B argílico com estrutura em blocos sub-angulares e cerosidade forte. O perfil é ligeiramente ácido com a percentagem de saturação de bases (V%) aumentando com a profundidade.

Estes dois solos são os mais cultivados na Região do Planalto.

Ainda, no Planalto, ocorrem outras unidades de mapeamento em pequenas manchas, com características bastante diversa, são elas:

*Unidade de mapeamento Escobar*. São Grumusolos desenvolvidos a partir do basalto, apresentando microrrelêvo (*Gilgai*). Estes solos são encontrados nas partes mais baixas do relêvo.

*Unidade de mapeamento Banhado*. São solos hidromórficos (*Humic Gley Soils*) AC<sub>g</sub>, com saturação de bases alta. São solos muito cultivados com arroz.

*Unidade de mapeamento Vila Sêca*. São solos *Prairie* ocorrendo associados com afloramentos de rochas e litossolos.

*Unidade de mapeamento Virgínia*. São solos podzolizados (*Red Yellow Podzolic Soils*) que se encontram associados com unidades de mapeamento São Borja e Durasnal, estando o São Borja no tópo das coxilhas e Durasnal nas partes abaciadas. Apresentam, de modo geral, drenagem impedida caracterizando-se pelo mosqueado na parte inferior do B e no C.

*Unidade de mapeamento Durasnal*. São solos hidromórficos podzolizados (*Gray Hydromorphic*) caracterizados por seqüência de horizontes A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>g</sub>, C<sub>g</sub>. São solos ácidos com percentagem de saturação de bases aumentando com a profundidade.

### *Região Depressão Central*

*Unidade de mapeamento Santa Maria*. Esta região é constituída por solos arenosos, com percentagem de saturação de bases que vai aumentando com a profundidade; são solos *Prairie*, embora apresentem alguns característicos de hidromorfismo, tal como mosqueado no B.

O material de origem é o arenito ou siltito da formação geológica Rio do Rastro.

Estes solos apresentam horizonte A proeminente.

### *Região da Fronteira*

Nesta região foram observados unidades de mapeamento que pertencem a diferentes grandes grupos.

*Unidade de mapeamento Bexigoso*. É um solo *Prairie*, desenvolvido de granito. Apresenta como características gerais um horizonte A escuro que penetra em línguas no horizonte B. A percentagem de saturação de bases nestes solos aumenta com a profundidade.

*Unidade de mapeamento Santa Tecla*. É um *Reddish Prairie* desenvolvido a partir do Arenito Santa Tecla. Caracteriza-se por apresentar horizonte A profundo, mólico, e um B argílico com transição clara para o A. Estes solos têm percentagem de saturação de bases alta.

*Unidade de mapeamento Aceguá*. É um grumusolo desenvolvido de argilito, apresentando horizonte A proeminente com transição ondulada para o horizonte C, característico do movimento das argilas 2:1 dentro do perfil.

*Unidade de mapeamento Bagé*. São planossolos com horizonte A proeminente com um pequeno horizonte A<sub>2</sub> e horizonte B escuro.

Estes solos ocorrem na região de Bagé e na prática são chamados de "terras negras de Bagé". Estas terras caracterizam-se por serem extremamente plásticas e pegajosas quando molhadas e duras quando secas. Na estiagem de verão ocorrem fendas nestes solos devido à contração dos colóides minerais.

### *Região Serra do Sudeste*

Esta região se caracteriza por apresentar relêvo montanhoso com grande número de "boulders" de granito. A unidade de mapeamento que foi observada é a *Pinheiro Machado*, um litossolo com saturação de bases baixa desenvolvido a partir do granito.

### *Métodos*

#### *Análise térmica diferencial (ATD)*

Preparadas as amostras de terra fina, procedemos a extração de 60 g da fração argila (diâmetro menor que 0,002 mm). Usamos hidróxido de amônio a 1%

como dispersgente e a separação da fração sólida foi feita com auxílio de velas Pozzani 801 e vácuo.

Parte da amostra (10 g) foi tratada com  $H_2O_2$  a 30 volumes, primeiro a frio e depois em banheira para destruir a matéria orgânica (Verdade 1954, Russel & Haddock 1940). Este material foi, então, colocado em dessecador à vácuo com nitrato de magnésio ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) durante quatro dias no mínimo, para obtermos uma amostra com 56% de umidade relativa (Mackenzie 1957). A amostra foi, a seguir, aquecida desde a temperatura ambiente até  $1.000^\circ C$  e seu comportamento térmico foi registrado.

O aparelho de análise térmica diferencial possui as seguintes características: dois fornos elétricos com resistência de frio Kantal; termopares de khromel e alumel; porta-amostra de níquel; galvanômetro registrado marca Honneywell.

A temperatura é medida com auxílio de um termopar e um milivoltímetro. Com o uso de um regulador de voltagem manual procurou-se fazer com que a temperatura do forno aumentasse em razão constante, o que praticamente foi conseguido.

Quanto à técnica de trabalho, usamos amostras moídas em geral e bem compactadas em volta dos termopares (em número de dois). O material inerte usado foi o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) previamente calcinado.

#### Difração dos raios X

Algumas amostras foram analisadas por difração dos raios X.

A fração argila foi separada por dispersão com hidróxido de sódio e retirada da suspensão a profundidade e tempos determinados, de modo a se ter partículas com o diâmetro máximo de 0,002 mm. Esta fração foi colocada sobre lâminas de vidro e deixada secar ao ar. Estas lâminas foram levadas a um aparelho Phillips de difração dos raios X equipado com um registrador automático e tubo de cobre.

A seguir, as lâminas foram colocadas em dessecador com etileno glicol (glicoladas) e, novamente expostas à difração dos raios X.

#### Dados químicos

Como auxiliar na interpretação usamos ainda, o valor  $K_i$  do solo, valor este determinado no Instituto de Química Agrícola do Rio de Janeiro. Obtivemos ainda, a capacidade de troca de cations (CTC) calculada das argilas dos solos estudados, levando em conta que 1% de C (carbono) representa 4,5 mE/100 g de amostra. (Verdade 1956)

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de ATD são apresentadas nas Figs. 1 a 21. As reações térmicas (picos) abaixo da linha base são endotérmicas (absorção de calor) e as acima são exotérmicas (cessão de calor).

Os diagramas de difração dos raios X são apresentados nas Figs. 22 a 29.

Os valores  $K_i$  e CTC, encontram-se no Quadro 1.

QUADRO 1. Valores de  $K_i$  e da capacidade de troca de cations das unidades consideradas

N.º Ident.	Unidade	Horizonte	$K_i$	CTC*	N.º Ident.	Unidade	Horizonte	$K_i$	CTC*
179	Carazinho	B <sub>2</sub>	1.96	7	266	Virginia	C <sub>g</sub>	2.35	30
134	Cr. Alta	B <sub>2</sub>	2.01	13	264	Virginia	B <sub>2g</sub>	2.15	22
104	Durox	B <sub>22</sub>	1.85	7	157	Ciriaco	B <sub>2</sub>	3.57	78
214	Durox	B <sub>2</sub>	2.00	7	185	Ciriaco	B <sub>2</sub>	2.94	32
117	Estação	B <sub>21</sub>	1.96	11	187	Ciriaco	B <sub>2</sub>	3.06	52
173	Estação	B <sub>22</sub>	2.01	8	156	Charrua	A <sub>p</sub>	3.07	159
155	Erexim	B <sub>21</sub>	2.08	7	199	Charrua	B <sub>1</sub>	2.96	93
215	Erexim	B <sub>2</sub>	2.08	8	235	Charrua	A	4.27	326
203	Erexim	B <sub>2</sub>	1.92	7					
184	Passo Fundo	B <sub>2</sub>	1.99	9	253	Bom Jesus	A	1.94	16
192	Passo Fundo	B <sub>22</sub>	1.97	9	255	Bom Jesus	B <sub>2</sub>	1.99	14
216	H. Grande	A <sub>1</sub>	1.93	9	245	Vacaria	A	1.99	7
191	H. Grande	B <sub>2</sub>	2.27	11	256	Vacaria	B <sub>2</sub>	1.95	7
257	São Borja	A <sub>1</sub>	2.27	14	248	Vacaria	C	2.15	70
260	São Borja	B <sub>22</sub>	2.03	10	254	Podzol I.B.J.	A	1.79	37
223	S. Angelo	A <sub>1</sub>	1.16	5	251	Podzol I.B.J.	B <sub>2</sub>	1.94	17
224	S. Angelo	B <sub>2</sub>	1.13	5	250	Podzol I.B.J.	C	1.38	37
226	S. Angelo	A <sub>p</sub>	1.23	5	249	Podzol	A <sub>3</sub>	1.92	27
228	S. Angelo	B <sub>2</sub>	1.14	5	246	Podzol	C <sub>1</sub>	1.79	11
101	S. Tecla	B <sub>22</sub>	2.40	19	162	S. Maria	B <sub>2</sub>	3.25	93
129	Baxigoso	B <sub>2</sub>	2.20	16	115	Acegud	A/C	4.01	90
130	P. Machado	C <sub>1</sub>	2.25	38	116	Bagé	C <sub>1</sub>	3.55	61
231	Vila Sêca	A <sub>1</sub>	3.14	45	244	Escobar	A <sub>1</sub>	5.52	57
232	Vila Sêca	B	2.58	28	241	Escobar	B <sub>2</sub>	3.89	61
234	Vila Sêca	C	2.66	42	240	Escobar	C	3.75	89
242	Durasnal	A <sub>1</sub>	4.16	14	269	Banhado	A	3.95	46
237	Durasnal	B <sub>3</sub>	2.49	32	270	Banhado	B <sub>g</sub>	3.37	53
261	Virginia	A <sub>1</sub>	3.28	25	271	Banhado	C	3.45	61

\* O valor CTC representa a capacidade de troca de cations, calculada, da fração argila em mE/100 g. A análise térmica diferencial foi realizada nos horizontes A<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> e C, principalmente no horizonte B<sub>2</sub>.

O problema da caracterização dos minerais de argila vem se desenvolvendo notavelmente. Este desenvolvimento foi possível, por um lado, graças a introdução de novos métodos de identificação e, por outro lado, graças à crescente importância das argilas na indústria de cerâmica, de papel, na exploração de petróleo, na engenharia civil e na pedologia.

Neste último campo o estudo dos colóides minerais do solo reveste-se de enorme importância visto ser esta uma fração ativa do solo e porque desempenha papel relevante no estabelecimento de gênese e classificação do solo.

Está hoje estabelecido, de um modo geral, que a fração coloidal inorgânica do solo é constituída por uma mistura de dois ou mais minerais de argila, normalmente predominando um deles. Por outro lado, estes minerais geralmente estão mal estruturados apresentando, com frequência, minerais interestratificados de camadas mistas e amorfas.

Esta mistura pode ser estudada por vários processos, nenhum dos quais pode nos dar uma informação precisa. Um diagnóstico com relativa segurança somente pode ser feito com o concurso de vários métodos: análise química, difração dos raios X, análise térmica, microscopia eletrônica e capacidade de troca de cations (Dias 1959).

Tendo em vista que procedemos apenas a análise térmica diferencial com o auxílio de alguns dados de análise química e, em algumas amostras, análise por difração dos raios X, o nosso diagnóstico por certo será bastante superficial.

Na interpretação dos gráficos de ATD usamos as seguintes curvas padrões (Fig. 1):

1. Caulinita n.º 2, Birch Pit., Macon, Georgia.
2. Montmorilonita n.º 25, Upon, Wyoming.
3. Montmorilonita n.º 11, Santa Rita, New Mexico.
4. Iilita n.º 35, Fithian, Illinois.

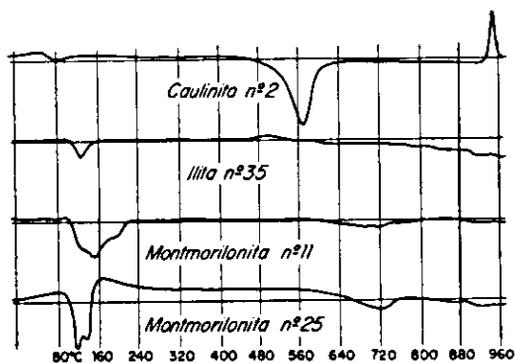


FIG. 1. Curvas padrões: Caulinita n.º 2, Birch Pit., Macon, Georgia; Iilita n.º 35, Fithian, Illinois; Montmorilonita n.º 11, Santa Rita, New México; Montmorilonita n.º 25, Upon, Wyoming.

As argilas 1:1 (caulinitas) caracterizam-se termicamente por apresentar as seguintes reações (picos) até 1.000°C:

1. Um pico endotérmico de baixa temperatura (em torno de 150°C) resultante da saída de água absorvida. Este pico assume proporções maiores apenas quando a argila presente é haloisita.

2. Um segundo pico endotérmico principal (em torno de 600°C) resultante da saída de água de constituição (*desidroxilação*). É um pico muito evidente. O ângulo de abertura deste pico (razão de declive) pode nos indicar se estamos frente a caulinita ou haloisita (Bramão 1952).

3. Um pico endotérmico (em torno de 930°C) que ocorre logo antes do 1.º pico exotérmico. Este pico só aparece quando o mineral é bem estruturado.

4. Um pico exotérmico (em torno de 980°C) resultante principalmente da reestruturação do material fundido dando lugar a formação de outros materiais (Mackenzie 1957, Grim 1953).

A associação dos picos endotérmicos à 600°C (desidroxilação) e exotérmico à 980°C (reestruturação) caracteriza este grupo de argilo-minerais.

As argilas 2:1 expansivas (montmorilonitas) caracterizam-se por apresentar:

1. Um pico endotérmico de grandes proporções (em torno de 150°C), este pico é resultante da saída da água adsorvidas aos colóides, que nos montmorilonóides é muito grande devido sua alta capacidade sortiva.

2. Um pico endotérmico menor (de 500°C a 750°C) cuja temperatura varia dependendo do mineral em análise.

3. Um pico exotérmico (em torno de 1.000°C), geralmente inexistente.

Os minerais de argila do grupo 2:1 não expansivas (ilitas) se caracterizam por apresentar curvas semelhantes às expansivas, porém com o primeiro pico endotérmico em menores proporções; com o segundo pico endotérmico sempre em temperatura que varia de 500°C a 600°C. A ocorrência de um pico endo-exotérmico, em forma de "S", na região de 900°C é característico das ilitas. (Dean 1947 Grim & Rawland 1944)

Para interpretação das curvas não há substituto para a experiência (Mackenzie 1957), contudo nos baseamos nas seguintes características das curvas: a) temperatura em que ocorreu a reação térmica; b) associação dos picos; c) forma dos picos.

A análise dos diagramas de difração dos raios X foi feita com base na fórmula de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ ) e os valores de "d" foram comparados com tabelas.

Os valores  $K_i$  e CTC calculados na fração argila são dados que devem ser usados com a maior precaução tendo-se em vista que não estamos em presença de mineral puro. A relação  $K_i$  do solo é bastante semelhante à mesma relação na fração coloidal do mesmo solo. (Kerhig 1949)

Esta relação molecular é muito relativa tendo em vista que o silício e o alumínio podem não se encontrar integralmente na rede cristalina dos minerais de argilas. Contudo, têm-se verificado que a relação  $K_i$  dos minerais do tipo 1:1, apresenta valores consideravelmente mais baixos que os correspondentes aos minerais do tipo 2:1. Assim, a relação  $K_i$  da caulinita pura é 2.00, enquanto que a da montmorilonita varia de cerca de 3 até ligeiramente menor que 4 (Kerb *et al.* 1950, Dias 1959).

A CTC calculada da fração argila também é um dado que nos dá idéia muito vaga, servindo apenas como auxiliar na interpretação.

Feita então uma apresentação dos resultados e um rápido comentário dos métodos usados passamos a proceder uma análise individual das amostras estudadas.

#### Unidade Carazinho (Amostra n.º 179)

A curva de ATD (Fig. 2) mostra a predominância absoluta dos minerais de argila do tipo 1:1, sendo bastante evidente a associação dos picos endotérmicos a 600°C e exotérmico a 950°C.

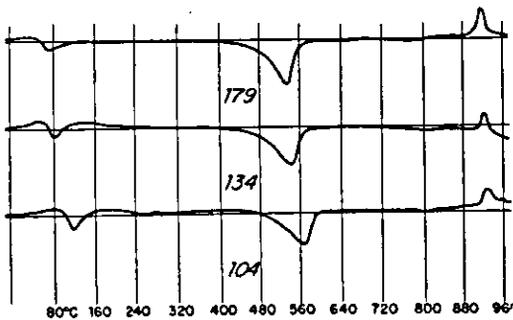
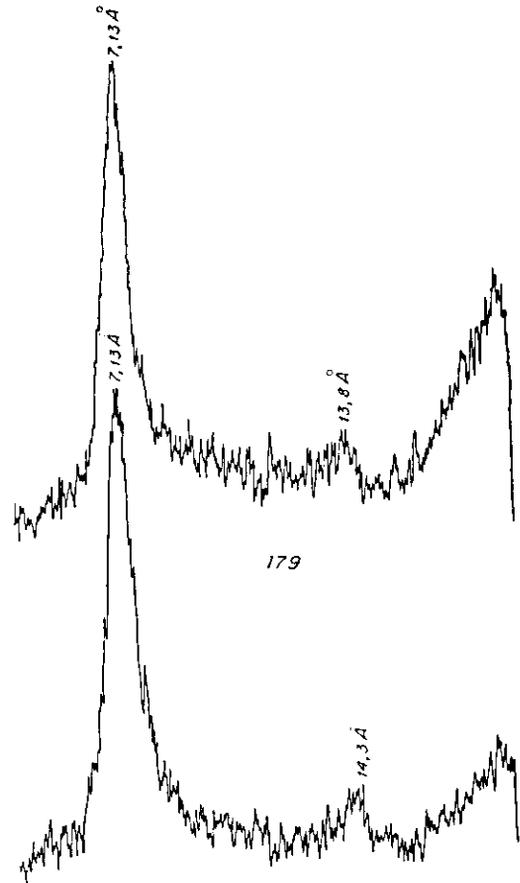


FIG. 2. Curvas de ATD das Unidades Carazinho, Cruz Alta e Durox.

O pico endotérmico de baixa temperatura tem proporções maiores que um pico correspondente de um mineral caulínítico bem estruturado (curva padrão) (Mackenzie 1957, Paiva Neto 1955, Page 1943). Tinha-se idéia de que ocorria nesta amostra um material mal estruturado. Entretanto o diagrama de difração dos raios X (Fig. 3) mostrou que a caulinita era bem estruturada, porém havia também uma pequena quantidade do argilo-



#### 179 - Glicolada

FIG. 3. Diagrama de difração dos Raios X da Unidade Carazinho.

mineral clorita. A clorita certamente foi responsável pelo pico de baixa temperatura na ATD.

Os dados químicos desta amostra confirmam nossa interpretação. Podemos observar ainda, e isto vale para todas as amostras estudadas no presente trabalho, a ocorrência de "impurezas" (quartzo, micas, pirita, carbonatos, óxidos hidratados de ferro e alumínio e outros). Os óxidos hidratados quando livres são indicados por um pico endotérmico por volta dos 250°C (Mackenzie 1957, Santos *et al.*, 1963).

#### Unidade Cruz Alta (Amostra n.º 134)

A curva de ATD (Fig. 2) evidencia a predominância de minerais de argila 1:1 pelas mesmas razões expostas anteriormente. Entretanto notamos que o mineral de argila não é bem estruturado (regularmente estruturado). Afirmamos isto porque: a) os picos endotérmico a 600°C e exotérmico a 950°C ocorrem em temperaturas um pouco mais baixas; b)

êstes picos não são muito proeminentes; c) o pico de desidroxilação é aberto, isto é, sua razão de declive é alta; d) o pico endotérmico de baixa temperatura é relativamente grande.

O diagrama de difração dos raios X (Fig. 4) confirma os diagnósticos quanto ao mineral caulínico. Mostra ainda que existe pequena quantidade do argilo-mineral clorita, visto pelas reflexões de 14 Å.

A CTC calculada desta amostra é maior que a da anterior, confirmando ser pior estruturada.

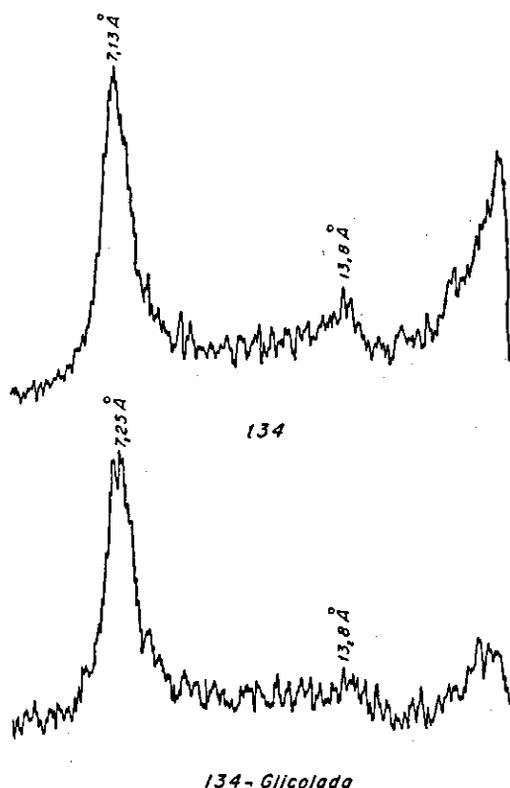


FIG. 4. Diagrama de difração dos Raios X da Unidade Cruz Alta.

#### Unidade Durox (Amostra n.º 104)

A curva de ATD (Fig. 2) é semelhante à do n.º 134, porém um pequeno pico endotérmico, a mais ou menos 300°C, indica óxidos hidratados livres. O diagrama de difração dos raios X (Fig. 5) também é semelhante, porém tendo em vista que a amostra não foi glicolada não podemos afirmar se o pico a 14 Å é devido à clorita ou montmorilonita; entretanto os dados químicos mostram não haver este último argilo-mineral.

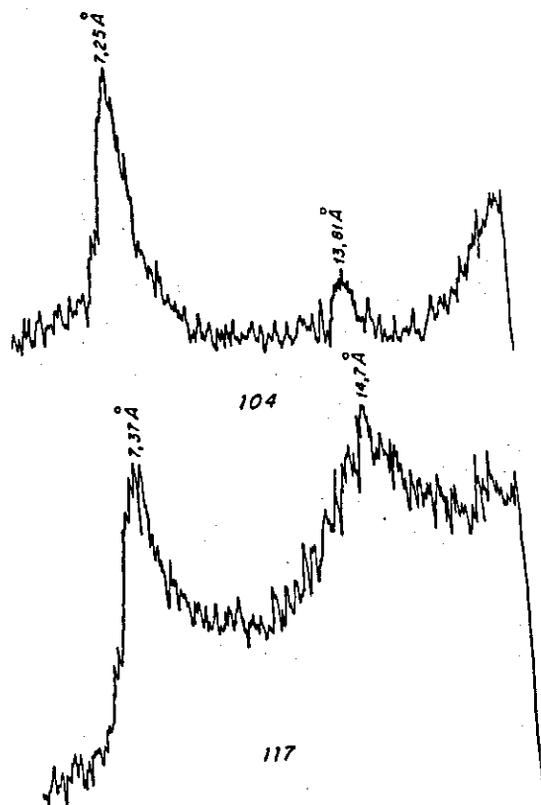


FIG. 5. Diagrama de difração dos Raios X da Unidade Durox e Estação.

#### Unidade Durox (Amostra n.º 214)

A curva de ATD (Fig. 6) e o diagnóstico são os mesmos feitos para a amostra n.º 104.

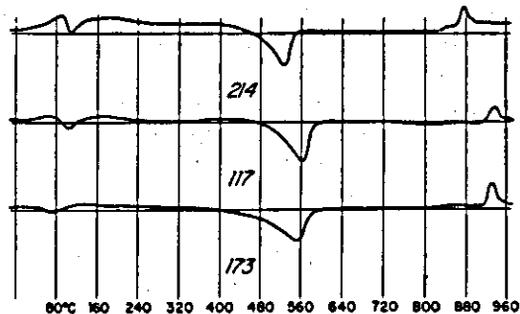


FIG. 6. Curvas de ATD das Unidades Durox e Estação.

#### Unidade Estação (Amostra n.º 117)

A curva de ATD (Fig. 6) é semelhante à curva n.º 155 e o diagnóstico é o mesmo.

O diagrama de difração dos raios X (Fig. 5) confirma ser haloisita pelas razões expostas a seguir;

entretanto o pico a  $14.7 \text{ \AA}$ , pela sua forma provavelmente, indica ocorrência de minerais de camadas mistas (Formoso 1964).

#### Unidade Estação (Amostra n.º 173)

A curva de ATD (Fig. 6) é semelhante à do n.º 117, porém a inexistência do pico endotérmico de baixa temperatura sugere inexistência de minerais de camadas mistas.

#### Unidade Erexim (Amostra n.º 155)

A curva de ATD (Fig. 7) indica predominância de minerais de argila 1:1 sendo caulinita muito mal estruturada ou haloisita, a dimensão das partículas deve ser pequena. A haloisita não deixa de ser uma caulinita mal estruturada, assim não podemos fazer uma diferenciação nítida entre estes minerais (Bramão 1952).

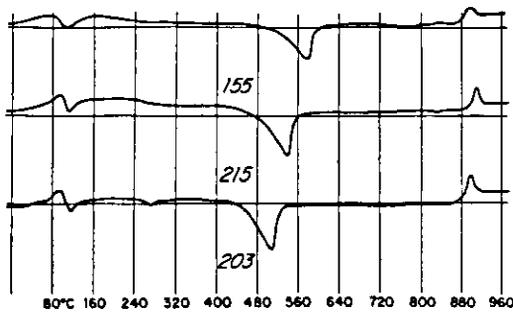
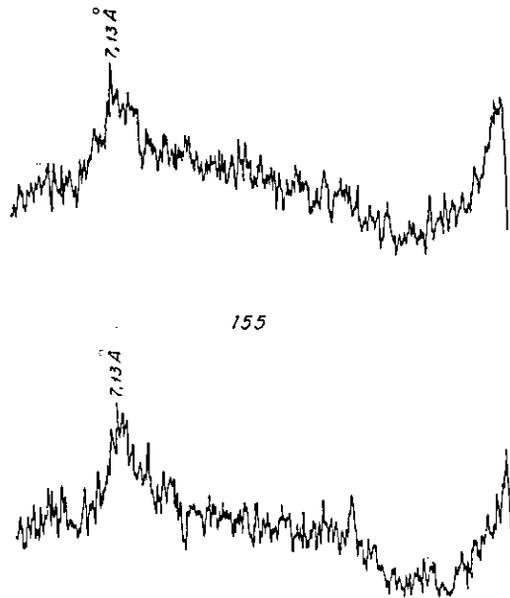


FIG. 7. Curvas de ATD da Unidade Erexim.

Afirmamos ser muito mal estruturada e de pequenas partículas tendo em vista as seguintes características de curva: a) a associação dos picos endotérmico de desidroxilação e exotérmico de reestruturação não é muito evidente, visto ter havido fraca reação exotérmica de alta temperatura; b) estes picos se verificam em temperaturas mais baixas que um mineral bem cristalizado (Mackenzie 1957); c) a razão de declive do pico de desidroxilação é muito alta (Bramão 1952); d) o primeiro pico endotérmico é relativamente grande.

Nesta amostra, tendo em vista as fracas reações térmicas, deve existir alta percentagem de impurezas, principalmente quartzo.

O diagrama de difração dos raios X (Fig. 8) confirmou o diagnóstico da curva de ATD. As reflexões a  $7.13 \text{ \AA}$  não formam um pico bem diferenciado tendo uma rampa em direção a maiores valores de "d", indicando haloisita.



#### 155 - Glicolada

FIG. 8. Diagrama de difração dos Raios X da Unidade Erexim.

#### Unidade Erexim (Amostra n.º 215)

Embora seja da mesma unidade de mapeamento, a curva de ATD (Fig. 7) mostra ser a caulinita melhor estruturada do que na amostra n.º 155.

#### Unidade Erexim (Amostra n.º 203)

A curva térmica (Fig. 7) é semelhante a amostra n.º 215, porém com alguns óxidos hidratados vistos pelo pico endotérmico, a mais ou menos  $300^\circ\text{C}$ .

#### Unidade Passo Fundo (Amostra n.º 184)

Idem n.º 134, porém a curva de ATD (Fig. 9) mostra ocorrência de óxidos hidratados livres.

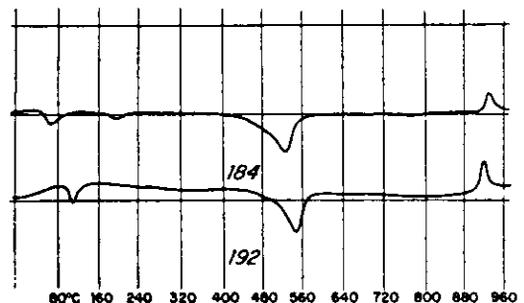


FIG. 9. Curvas de ATD da Unidade Passo Fundo.

### Unidade Passo Fundo (Amostra n.º 192)

A curva térmica (Fig. 9) é semelhante a da amostra n.º 134.

### Unidade Herval Grande (Amostras n.º 216 e 191)

As curvas de ATD (Fig. 10) são similares a do n.º 155 (Erexim), porém no horizonte B há alguns óxidos hidratados livres.

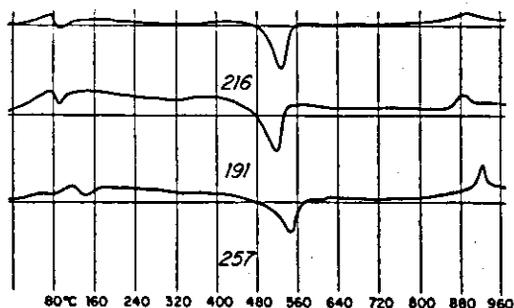


Fig. 10. Curvas de ATD das Unidades Herval Grande e São Borja.

### Unidade São Borja (Amostras n.º 257 e 260)

As curvas de ATD (Figs. 10 e 11) são semelhantes à da amostra n.º 179.

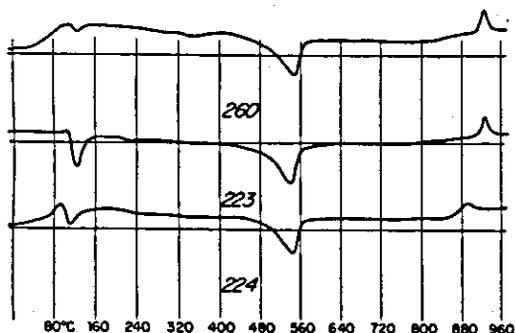


Fig. 11. Curvas de ATD das Unidades São Borja e Santo Ângelo.

### Unidade Santo Ângelo (Amostras n.º 223 e 224)

As curvas de ATD (Fig. 11) são semelhantes à da amostra n.º 134.

### Unidade Santo Ângelo (Amostras n.º 226 e 228)

As curvas de ATD (Fig. 12) são semelhantes à da amostra n.º 179.

### Unidade Santa Tecla (Amostra n.º 101)

A curva de ATD (Fig. 13) evidencia a ocorrência de mistura de minerais de argila do tipo 1:1 e do tipo 2:1.

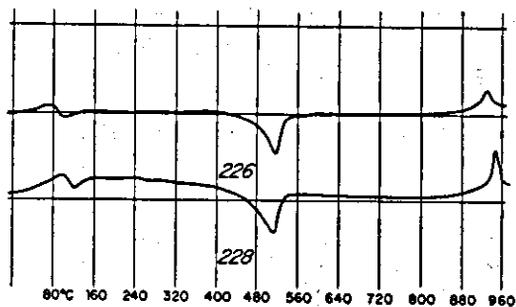


Fig. 12. Curvas de ATD da Unidade Santo Ângelo.

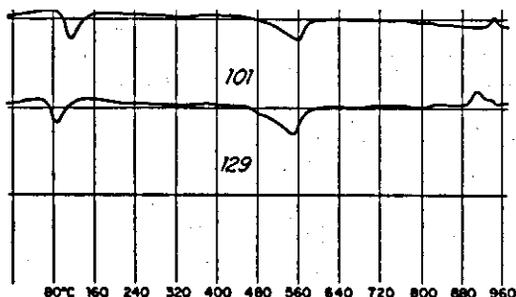


Fig. 13. Curvas de ATD da Unidade Santa Tecla.

A associação dos picos endotérmico de desidroxilação e exotérmico de reestruturação é pouco evidente; os picos são de pequenas dimensões, mostrando haver menor teor de caulinita do que as amostras até agora analisadas. Por outro lado, o pico endotérmico de baixa temperatura é avantajado, indicando estar presente minerais de argila 2:1. A razão de declive do pico de desidroxilação é alta, mostrando que o mineral caulinitico é mal estruturado.

O diagrama de difração dos raios X confirma o que foi dito a respeito da curva de ATD. Esse diagrama (Fig. 14) inicialmente mostrava reflexões de 7.19 Å e a 13.39 Å. Depois da amostra ser tratada com glicol a reflexão de 13.39 Å passou para 16.36 Å. A reflexão a 7.19 Å é mais uma banda do que um pico, evidenciando ser uma caulinita muito mal estruturada ou uma haloisita (Visconti *et al.* 1955). A reflexão a 16.36 Å indica presença de montmorilonita. Também neste caso estamos frente a uma banda, e provavelmente a montmorilonita não é bem organizada estruturalmente, ou estamos frente a um mineral de camadas mistas.

Em resumo, nesta amostra há uma mistura de minerais de argila, porém ainda com predominância das argilas 1:1.



FIG. 14. Diagrama de difração dos Raios X da Unidade Santa Tecla.

Unidade Bexigoso (Amostra n.º 129)

A curva de ATD (Fig. 13) é semelhante à do n.º 101, porém nesta amostra o teor de minerais de argila 2:1 deverá ser menor porque: a) os picos a 600 e 900°C são mais evidentes do que na amostra anterior, indicando maior quantidade de minerais 1:1; b) a CTC calculada é menor.

Unidade Ciriaco (Amostra n.º 157)

A curva de ATD (Fig. 15) mostra a ocorrência de mistura de minerais de argila, com predominância de minerais 2:1.

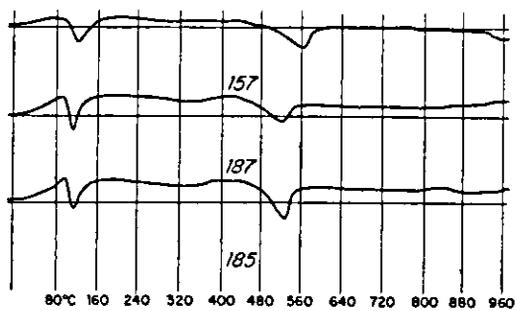


FIG. 15. Curvas de ATD da Unidade Ciriaco.

O teor em minerais 1:1 deve ser baixo porque, praticamente não existe associação dos picos a 600 a 900°C já que não houve reação exotérmica. Por outro lado esse mineral deve ser mal estruturado visto a alta razão de declive do pico de desidroxilação.

A presença de montmorilonita é confirmada pelo duplo pico endotérmico em baixa temperatura. O referido pico é bastante aberto, característico também das montmorilonitas.

O diagrama de difração dos raios X (Fig. 16) do mesmo modo, mostra uma banda a 7 Å evidenciando haver haloisita (Visconti *et al.* 1955). Por outro lado, o mesmo diagrama mostra um pico, a mais ou menos 17 Å, com uma rampa para o lado dos menores valores de "d". Essa reflexão indica montmorilonita e a rampa mostra haver minerais interestratificados entre montmorilonita e illita ou minerais de camadas mistas.

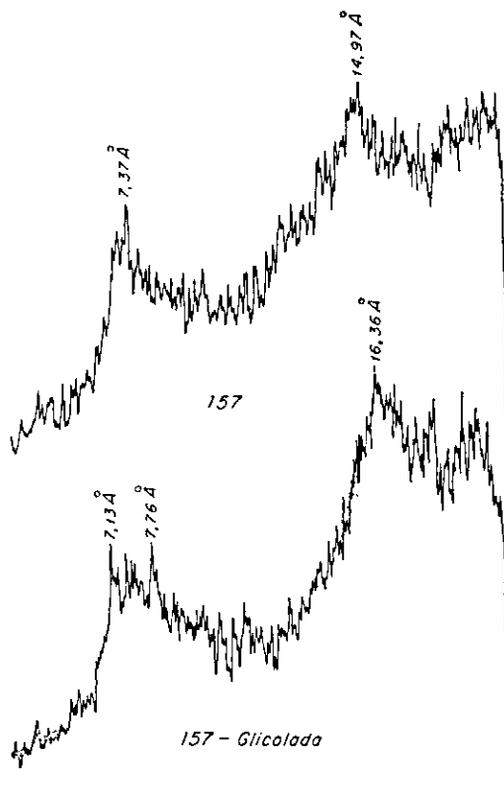


FIG. 16. Diagrama de difração dos Raios X da Unidade Ciriaco.

Em resumo, nesta amostra ocorrem misturas de minerais de argila com predominância dos de tipo 2:1. Os dados químicos estão de acordo com esse diagnóstico.

É interessante notar que quando ocorrem misturas de minerais de argila no solo, geralmente esses minerais estão mal estruturados.

*Unidade Ciriaco (Amostra n.º 187)*

A curva de ATD (Fig. 15) é similar à do n.º 157 e o diagnóstico será semelhante.

*Unidade Ciriaco (Amostra n.º 185)*

A curva de ATD (Fig. 15) é semelhante à do n.º 157, entretanto o pico de desidroxilação é agudo e grande, mostrando haver maior quantidade de minerais de argila 1:1, embora pertença a mesma unidade de mapeamento.

Os valores químicos são mais baixos que os da amostra n.º 157.

*Unidade Charrua (Amostra n.º 156)*

A curva de ATD (Fig. 17) e o diagnóstico são semelhantes a amostra n.º 157.

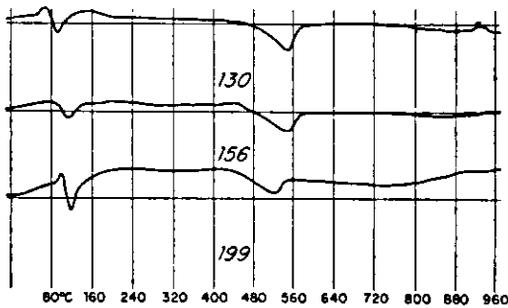


FIG. 17. Curvas de ATD da Unidade Charrua.

*Unidade Charrua (Amostra n.º 199)*

A curva de ATD (Fig. 17) e o diagnóstico são semelhantes à amostra n.º 157.

*Unidade Vila Sêca (Amostras n.º 231, 232 e 234)*

As curvas de ATD (Figs. 18 e 19) evidenciam a ocorrência de mistura de argilas. O pico endotérmico da baixa temperatura é agudo (não aberto) não sendo assim característico da montmorilonita. Assim sendo deverá predominar minerais do tipo 1:1, nesta unidade.

A relação molecular  $K_i$  varia em torno de 2.7 estando mais próxima aos valores dos minerais 1:1.

*Unidade Durasnal (Amostras n.º 242 e 237)*

As curvas de ATD são apresentadas na Fig. 19. O diagnóstico é igual ao da unidade Vila Sêca.

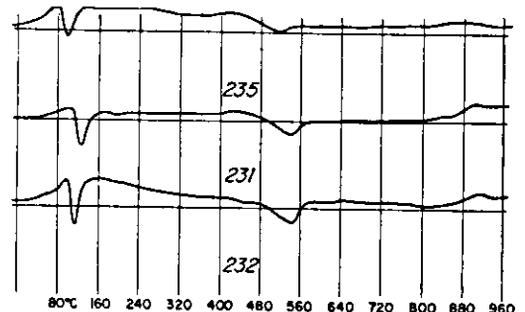


FIG. 18. Curvas de ATD da Unidade Vila Sêca.

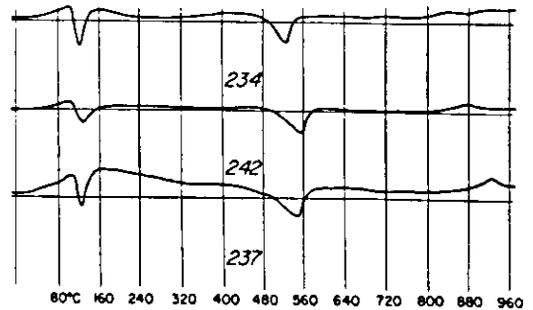


FIG. 19. Curvas de ATD das Unidades Vila Sêca e Durasnal.

*Unidade Virgínia (Amostras n.º 261, 264 e 266)*

As curvas de ATD são apresentadas nas Figs. 20 e 21. O diagnóstico é semelhante ao da unidade Vila Sêca, entretanto no horizonte  $B_{2g}$  o pico endo-exotérmico, em forma de S em altas temperaturas, pode indicar a existência do argilo-mineral ilita.

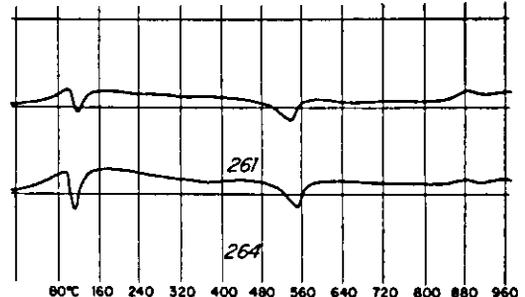


FIG. 20. Curvas de ATD da Unidade Virgínia.

*Unidade Bom Jesus (Amostras n.º 253 e 255)*

As curvas de ATD são apresentadas na Fig. 21. Nessa unidade e nas três seguintes (Vacaria, Podzol "Intergrade" Bom Jesus e Podzol) notamos que os dados químicos são bastante interessantes. Enquanto aos valores da relação  $K_i$  são baixos (menor do que 2), os valores de CTC calculado são relativamente elevados.

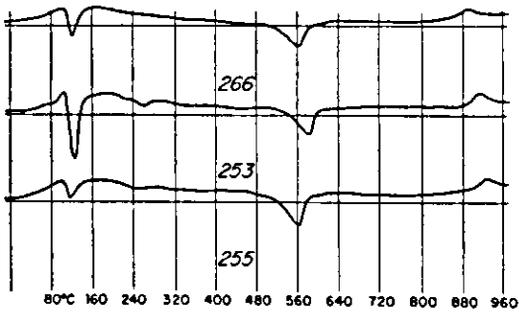


FIG. 21. Curvas de ATD das Unidades Virginia e Bom Jesus.

Por outro lado as curvas de ATD, na maioria das amostras, apresentam o primeiro pico endotérmico muito grande. As curvas indicam ainda a ocorrência de óxidos hidratados.

Esses fatos nos levaram a admitir a existência de alofana, em mistura com minerais de argila 1:1 nessas unidades (Monasterio 1958). Entretanto isto não elimina a possibilidade de ocorrência de haloisita altamente hidratada.

Estudos mais detalhados, especialmente por microscopia eletrônica, são necessários. Uma análise mineralógica da fração areia para verificação da existência ou não de vidros vulcânicos, poderia comprovar a ocorrência de alofana.

Analisando então a unidade Bom Jesus, vemos que no horizonte A deverá haver alofana, tendo em vista as características do primeiro pico endotérmico. Tanto no horizonte A como no B<sub>2</sub> a curva indica presença dos óxidos hidratados livres.

#### Unidade Vacaria (Amostras n.º 245, 256 e 248)

As curvas de ATD são apresentadas na Fig. 22.

Nos horizontes A e C deverá ocorrer alofana, pelas razões antes expostas. No horizonte B<sub>2</sub> a curva indica dominância absoluta de minerais de argila 1:1. É interessante notar a variação na qualidade dos argilo-minerais entre horizontes de uma mesma unidade de mapeamento.

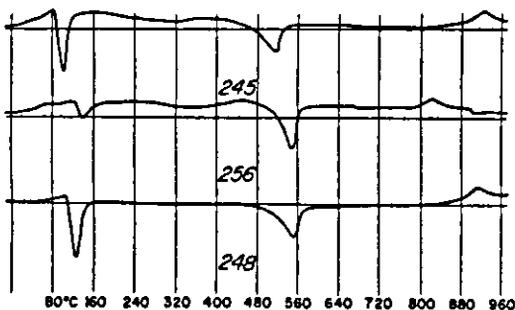


FIG. 22. Curvas de ATD da Unidade Vacaria.

#### Unidade Podzol "Intergrade" - Bom Jesus (Amostras n.º 254, 251 e 250)

As curvas de ATD dos horizontes A<sub>12</sub> e C (Fig. 23) indicam presença de alofana. Óxidos hidratados livres ocorrem em todo o perfil.

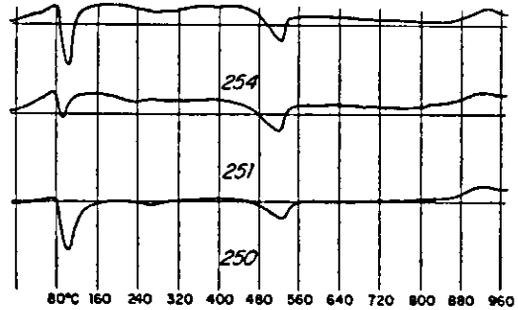


FIG. 23. Curvas de ATD da Unidade Podzol "Intergrade" Bom Jesus.

#### Unidade Podzol (Amostras n.º 249 e 246)

As curvas de ATD (Fig. 24) mostram haver alofana, mormente no horizonte A.

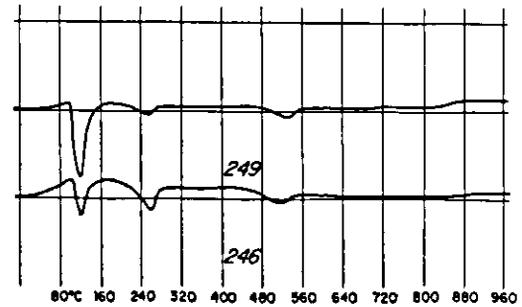


FIG. 24. Curvas de ATD da Unidade Podzol.

O pico endotérmico por volta dos 250°C evidencia óxidos hidratados livres. Este pico, no horizonte C, assume grandes proporções e acreditamos na predominância dos óxidos livres neste horizonte. Por outro lado nos parece ser Gibsita o óxido que aí ocorre. (Mackenzie 1957, Souza & Santos 1964, Santos & Santini 1963)

#### Unidade Santa Maria (Amostra n.º 162)

A curva de ATD (Fig. 25) mostra a ocorrência de apenas minerais de argila 2:1 expansivas (montmorilonita). O primeiro pico endotérmico é aberto (não agudo) e, inclusive há formação de um segundo pico junto ao primeiro. Esse duplo pico é característico das montmorilonitas, como podemos ver pela curva padrão e em outros trabalhos (Paiva Neto & Nascimento 1955). O pico correspondente à desi-

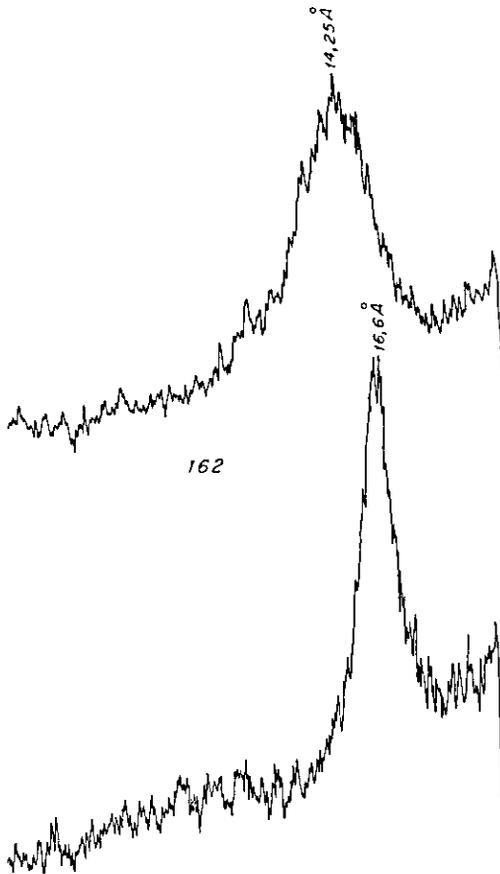
droxilação não é muito evidente, indicando ser um mineral mal estruturado. Por outro lado, a desidroxilação deu-se em duas etapas, o que pode indicar



FIG. 25. Curvas de ATD das Unidades Santa Maria, Aceguá e Bagé.

a predominância de substituições isomórficas na camada tetraedral. (Souza & Santos 1964, Page 1943)

Os dados químicos confirmam o diagnóstico da curva de ATD.



162 - Glicolada  
FIG. 26. Diagrama de difração dos Raios X da Unidade Santa Maria.

O diagrama de difração dos raios X (Fig. 26) confirma também o diagnóstico acima. As reflexões que ocorriam a 14 Å, após tratamento da amostra com glicol passaram para 16.6 Å, característica da montmorilonita.

#### Unidade Aceguá (Amostra n.º 115)

A curva de ATD (Fig. 25) tal como na amostra 162, indica que estamos frente a minerais de argila 2:1, predominantemente expansivas, embora a fraca reação endo-exotérmica por volta dos 900°C pareça indicar presença de alguma illita. (Souza & Santos 1964)

O diagrama de difração dos raios X (Fig. 27), embora não tenha sido glicolada a amostra, evidencia a ocorrência de apenas minerais de argila 2:1.

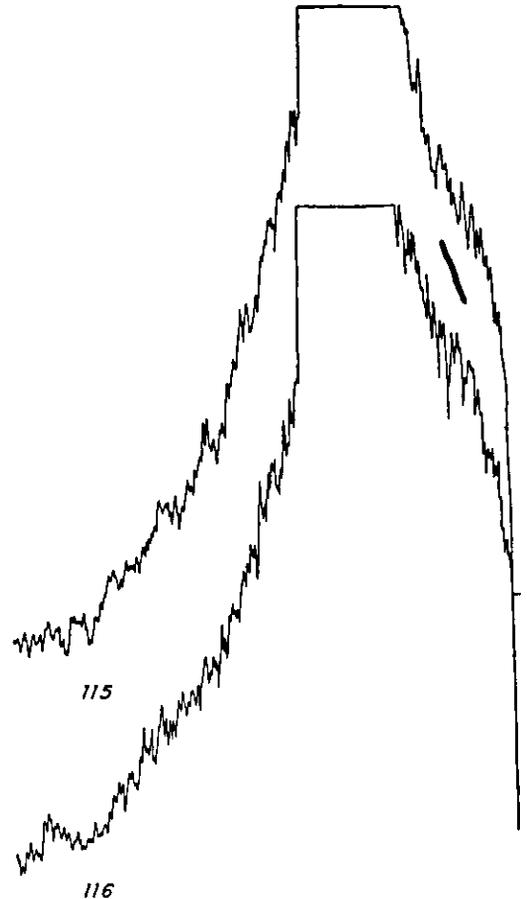


FIG. 27. Diagrama de difração dos Raios X da Unidade Aceguá e Bagé.

#### Unidade Bagé (Amostra n.º 116)

A curva de ATD (Fig. 25) é semelhante a da amostra n.º 115, sendo que o primeiro pico endo-

térmico, comparativamente, tem menor área, assim a capacidade sortiva deverá ser menor. Esse fato é confirmado pelos dados químicos.

O diagrama de difração dos raios X (Fig. 27) também é semelhante ao da amostra n.º 115.

#### Unidade Escobar (Amostras n.º 244, 241 e 240)

As curvas de ATD (Fig. 28) são características de minerais de argila 2:1, mormente expansivas.

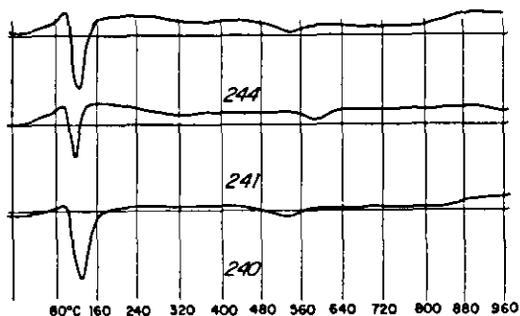


FIG. 28. Curvas de ATD da Unidade Escobar.

#### Unidade Banhado (Amostras n.º 269, 270 e 271)

As curvas de ATD (Fig. 29) indicam minerais de argila 2:1, com muitas impurezas no horizonte A.

A relação molecular  $K_1$ , nas unidades em que afirmamos predominar argilas 2:1, é sempre superior a 3.20.

A CTC calculada devida à fração argila, também apresenta valores altos.

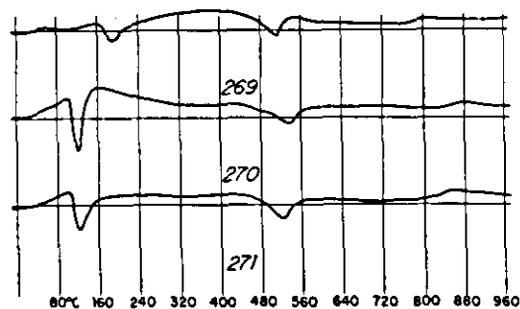


FIG. 29. Curvas de ATD da Unidade Banhado.

### CONCLUSÕES

Em função dos resultados discutidos podemos concluir:

1. que para a caracterização mineralógica, mesmo qualitativa, da fração argila do solo são necessários vários métodos;

2. que a ATD é um método qualitativamente eficiente quando predomina um mineral de argila, mormente caulinita;

3. que ocorrem óxidos hidratados de Fe e Al livres, nas seguintes unidades de mapeamento: Passo Fundo, Herval Grande, Bom Jesus, Podzol "Intergrade" Bom Jesus e Podzol;

4. que na unidade de mapeamento Podzol os óxidos, provavelmente gibsitá, constituem a maior porção da fração argila;

5. que é provável a presença de alofana nas seguintes unidades: Bom Jesus, Vacaria, Podzol "Intergrade" Bom Jesus e Podzol;

6. que existe, em pequena proporção, minerais de clorita em algumas amostras;

7. que praticamente só ocorrem minerais de argila do tipo 1:1 nas seguintes unidades: Carazinho, Cruz Alta, Durox, Estação, Erexin, Passo Fundo, Herval Grande, São Borja e Santo Ângelo;

8. que na maioria dos solos citados no item "7" a argila é caulinita mal estruturada ou haloisita;

9. que ocorrem misturas de minerais de argila, ainda com predominância das 1:1 nas seguintes unidades: Santa Tecla, Bexigoso, Pinheiro Machado, Vila Sêca, Durasnal e Virgínia;

10. que ocorrem misturas de minerais de argila, com predominância das 2:1, nas seguintes unidades: Ciriaco e Charrua;

11. que sempre que ocorre mistura de minerais de argila nestes solos, estas estão mal estruturadas;

12. que deve ocorrer alofana em mistura com argilas 1:1, nas seguintes unidades: Bom Jesus, Vacaria, Podzol "Intergrade" Bom Jesus e Podzol;

13. que praticamente só há minerais de argila 2:1 principalmente montmorilonita, nas seguintes unidades: Santa Maria, Aceguá, Bagé, Escobar e Banhado.

### AGRADECIMENTOS

O autor aproveita a oportunidade para agradecer a todos que colaboraram no presente trabalho, especialmente ao Dr. Ernst Poetsch, Catedrático da Cadeira de Química Agrícola da Escola de Agronomia "Eliseu Maciel", ao Dr. Raimundo Costa de Lemos, técnico da Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo, e ao Dr. Milton L. L. Formoso, Professor da Faculdade de Geologia de Porto Alegre.

### REFERÊNCIAS

- Bramão, L. 1952. Caolinite e haloisite. *Agronomia Luzitana* 14:127-169.
- Dean, L.A. 1947. Differential thermal analysis of Hawaiian soils. *Soil Sci.* 63:95-105.

- Dias, J.C.S. 1959. As argilas dos solos da Huíla. Memória da Junta de Investigações do Ultramar, Lisboa.
- Fornoso, M.L.L. 1964. Determinação semi-quantitativa de argilo-minerais por difração dos raios-X em sedimentos paleozóicos. *Cerâmica* 36:3-15.
- Grim, R.E. 1953. *Clay mineralogy*. McGraw-Hill, New York.
- Grim, R.E. & Rawland, R.A. 1944. Differential thermal analysis of clays and shales, a control and prospecting method. *J. Am. Ceram. Soc.* 27:65-76.
- Kerb, P.F. *et al.* 1950. Analytical data on reference clay materials. Petroleum Institute, Proj. 49. Columbia University, New York.
- Kerhig, A.G. 1949. As relações Ki e Kr no solo. *Boletim n.º 13 do Instituto de Química Agrícola, Rio de Janeiro*.
- Mackenzie, R.C. 1957. The differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society, London.
- Monasterio, E.B. 1958. Mineralogia de las arcilas de algunos suelos volcanicos chilenos. *Agricultura Técnica n.º 2, Santiago do Chile*.
- Page, J.B. 1943. DTA of Montmorillonite. *Soil Sci.* 56:273-283.
- Paiva Neto, J.E. & Nascimento, A.C. 1955. Contribuição ao estudo de alguns taguás do Estado de São Paulo. *Cerâmica* 2:50-77.
- Russel, M. B. & Haddock, J. L. 1940. The identification of the clay minerals in five Iowa soils by thermal method. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 5:90-95.
- Santos, P.S. & Santini, P. 1963. Análise térmica diferencial de bauxitos, de argilas aluminosas e de lateritos. *Cerâmica* 33:3-33.
- Souza, J.V. & Santos, P.S. 1964. Considerações sobre a aplicação da análise térmica diferencial no estudo de argilas cerâmicas do Brasil. *Cerâmica* 39:2-28.
- Verdade, F.C. da 1954. Ação da água oxigenada sobre a matéria orgânica do solo. *Bragantia* 13(24):287-295.
- Verdade, F.C. da 1956. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cations do solo. *Bragantia* 15:35-42.
- Visconti, Y.S. *et al.* 1955. Contribuição ao estudo dos caulins. *Inst. Nac. Tecnologia, Rio de Janeiro*.

## STUDY OF CLAY SOILS OF RIO GRANDE DO SUL

### Abstract

In collaboration with soil survey work in Rio Grande do Sul, a mineralogical study was made of clays in 26 units of soils already mapped. Most of them were situated in the plateau region of Rio Grande do Sul.

Differential thermal analysis was used as the main method of study along with the use of X-ray and chemical data.

The author has verified a great variation among the soils studied and has concluded by putting in groups of five classes the soils which are more or less homogeneous as to the quality of clay fraction.