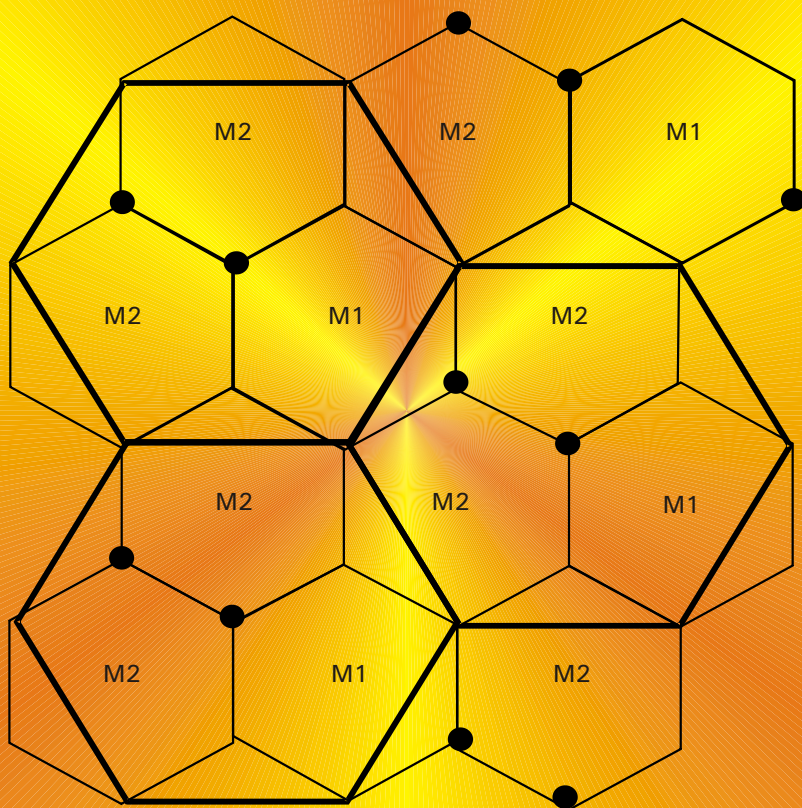


## Revisão de Intemperismo de Micas





*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Cerrados  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

ISSN 1517-5111

Agosto, 2004

# ***Documentos 123***

## **Revisão de Intemperismo de Micas**

Josiane Cristina Martins  
Éder de Souza Martins  
Adriana Reatto

Planaltina, DF  
2004

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

### **Embrapa Cerrados**

BR 020, Km 18, Rod. Brasília/Fortaleza

Caixa Postal 08223

CEP 73310-970 Planaltina - DF

Fone: (61) 3388-9898

Fax: (61) 3388-9879

<http://www.cpac.embrapa.br>

[sac@cpac.embrapa.br](mailto:sac@cpac.embrapa.br)

### **Comitê de Publicações**

Presidente: *Dimas Vital Siqueira Resck*

Editor Técnico: *Carlos Roberto Spehar*

Secretária-Executiva: *Maria Edilva Nogueira*

Supervisão editorial: *Maria Helena Gonçalves Teixeira*

Revisão de texto: *Maria Helena Gonçalves Teixeira*

Normalização bibliográfica: *Marilaine Schaun Pelufê*

Capa: *Jussara Flores de Oliveira*

Editoração eletrônica: *Jussara Flores de Oliveira*

Impressão e acabamento: *Divino Batista de Souza*

*Jaime Arbués Carneiro*

Impresso no Serviço Gráfico da Embrapa Cerrados

### **1ª edição**

1ª impressão (2004): tiragem 100 exemplares

### **Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação na publicação.

Embrapa Cerrados.

---

M386r Martins, Josiane Cristina.

Revisão de intemperismo de miccas / Josiane Cristina Martins, Éder de Souza Martins, Adriana Reatto. – Planaltina, DF : Embrapa Cerrados, 2004.

48 p. :il. — (Documentos / Embrapa Cerrados, ISSN 1517-5111; n. 123)

1. Pedologia. 2. Geologia. 3. Rocha. I. Martins, Éder de Souza. II. Reatto, Adriana. III. Título. IV. Série.

631.4 - CDD 21

---

© Embrapa 2004

# **Autores**

**Josiane Cristina Martins**

Geól., M.Sc., Instituto de Geociências da Universidade de Brasília

Campus da UnB, ICC Ala Norte, Asa Norte, CEP 70910-900, Brasília, DF

[josicm@hotmail.com](mailto:josicm@hotmail.com)

**Éder de Souza Martins**

Geól., Dr., Embrapa Cerrados

[eder@cpac.embrapa.br](mailto:eder@cpac.embrapa.br)

**Adriana Reatto**

Eng. Agrôn., M.Sc., Embrapa Cerrados

[reatto@cpac.embrapa.br](mailto:reatto@cpac.embrapa.br)

# Sumário

Introdução .....	7
Intemperismo .....	10
Dissolução Mineral .....	12
Cinética de Dissolução .....	15
Fatores que Afetam a Cinética de Dissolução .....	18
pH .....	18
Temperatura .....	19
Superfícies Reativas .....	20
Métodos Experimentais .....	22
Preparação das Amostras .....	23
Área de Superfície .....	24
Precipitação de Minerais .....	25
Composição e Estrutura da Flogopita .....	25
Carga das Camadas .....	27
Alteração de Micas .....	31
Intemperismo de Micas .....	33
Referências Bibliográficas .....	36
Abstract .....	48

# Revisão de Intemperismo de Micas

---

*Josiane Cristina Martins*

*Éder de Souza Martins*

*Adriana Reatto*

## Introdução

As rochas próximas à superfície terrestre são transformadas por processos pedogenéticos de origem física, química e biológica. Esses processos produzem materiais que apresentam pouca semelhança com as rochas originais. No intemperismo químico ocorrem mudanças químicas e mineralógicas devidas ao contato da rocha com o ambiente de superfície. Os minerais são percolados por soluções aquosas enriquecidas especialmente em  $\text{CO}_2$  e muito de seus constituintes são lixiviados. Novas fases minerais são formadas dos resíduos do processo de alteração, com composições química e mineralógica dependente do material de origem e do ambiente de formação ([LOUGHNAN, 1969](#)). Com isso, o intemperismo químico afeta a distribuição e o conteúdo de nutrientes, bem como as estruturas e outros parâmetros mineralógicos ([HOCHELLA JR.; WHITE, 1990](#); [KALINOWSKI, 1997](#)).

[Goldich \(1938\)](#) observou que a resistência dos minerais ao intemperismo está relacionada a sua ordem de formação na seqüência de cristalização magmática definida por Bowen, ou seja, a suscetibilidade ao intemperismo de um dado mineral é proporcional a sua ordem de cristalização. A geoquímica de interface atmosfera/litosfera/hidrosfera/biosfera tem papel importante no ciclo geoquímico dos elementos ([Tabela 1](#)), controlando o desenvolvimento e a distribuição dos nutrientes dos solos, a gênese de depósitos minerais e os processos de transferência de elementos químicos entre esses reservatórios ([LASAGA, 1980](#); [DREVER, 1988](#); [WIELAND et al., 1988](#); [BIBER et al., 1994](#); [LASAGA et al.,](#)

[1994](#); [DREVER, 1994](#)). As transformações antrópicas na superfície terrestre têm levado à necessidade de um maior entendimento dos vários processos que afetam os ciclos geoquímicos, bem como sua dinâmica. Por causa desse aspecto, faz-se necessário um conhecimento mais detalhado desses processos para melhor utilização dos recursos naturais. Autores como [Lasaga \(1980\)](#), [Wieland et al. \(1988\)](#), [Lasaga et al. \(1994\)](#) entre outros, propõem modelos matemáticos para quantificar e melhor entender a dinâmica desses ciclos. Nesses estudos, a investigação pormenorizada da interação mineral-solução aquosa tem importante papel. Por sua vez, em função do grande número de espécies minerais e das diversas condições de interação mineral-solução aquosa, estudos dessa natureza são complexos e envolvem um número significativo de parâmetros ([LASAGA, 1990](#)). Apesar dessa complexidade, modelagens e observações experimentais têm contribuído para o melhor entendimento desses processos.

**Tabela 1.** Processos que ocorrem na interface mineral e na solução aquosa (adaptado de [HOHELLA JR.; WHITE, 1990](#)).

Processos Fundamentais	Adsorção	Desorção
Locais	adesão de cátions e ânions; transferência de elétrons; crescimento de filmes delgados; crescimento mineral	desprendimento de cátions e ânions; transferência de elétrons; dissolução congruente e incongruente
Ambientais	formação de minerais secundários, de sedimentos e de rochas; redução da permeabilidade e da mobilidade do soluto; catálise heterogênea; oxidação-redução	lixiviação; aumento da permeabilidade e da mobilidade do soluto; oxidação-redução
Globais (exemplos)	Ciclagem geoquímica dos elementos Formação do solo Qualidade da água Alteração hidrotermal Diagênese e metamorfismo Formação de depósitos minerais	

A cinética de dissolução dos minerais afeta vários processos geoquímicos, incluindo a taxa de reações químicas em águas naturais, adsorção de solutos em superfícies, lixiviação, dissolução e intemperismo de minerais, oxidação/redução, troca iônica ([LASAGA, 1981a](#)). Segundo [White \(1999\)](#), enquanto a termodinâmica preocupa-se com a distribuição dos componentes entre várias fases e espécies de um sistema em equilíbrio químico, a cinética preocupa-se com o caminho desse sistema rumo ao equilíbrio. Portanto, na cinética abordam-se os mecanismos de reação que incluem o caminho e o tempo para que determinado sistema atinja o equilíbrio químico.

A dissolução das rochas silicáticas tem papel importante nos ciclos geoquímicos ([DREVER, 1994](#)). O conhecimento das taxas e dos mecanismos de dissolução dos minerais dessas rochas contribui para melhor conhecimento da liberação de cátions que, uma vez liberados, afetam o pH de águas naturais e os processos biológicos e inorgânicos dos solos ([KALINOWSKI, 1997](#)). O estoque de cátions nos solos mantém seu pH constante, compensando a adição de elementos ácidos, tais como, ácidos orgânicos, carbônico, entre outros.

As taxas de dissolução afetam diretamente as práticas agrícolas de fertilização dos solos. A maioria dos solos tropicais, devido à intensa lixiviação das bases, são ácidos e de baixa fertilidade ([MELFI et al., 1999](#)). A agricultura atual, de grande escala e tecnológica, não é sustentável dentro do contexto de solos tropicais ([LEONARDOS et al., 2000](#)), causando sérios impactos de ordem social, econômico e ambiental ([FAO, 1995](#)). Medidas alternativas têm sido estudadas para diminuir danos ecológicos e econômicos desse tipo de agricultura. Nessa perspectiva, uma das medidas tem sido restaurar solos lixiviados ou degradados acrescentando-lhes os componentes inorgânicos naturais na forma de pó de rochas. Na natureza, este fenômeno ocorre por meio de vários processos geológicos como, por exemplo, intemperismo de glaciares, inundação de rios ou erupções vulcânicas. Vários povos serviram-se da observação desses fenômenos para escolher o melhor local para o uso dos solos, ou mesmo reproduzir o fenômeno acrescentando-lhes pó de rochas ([LEONARDOS; THEODORO, 1999](#)). A adição de calcário nos solos, como forma de correção do pH, é comum e de longa data no Brasil. O pH de abrasão



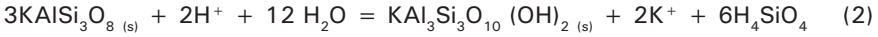
(pH da água em equilíbrio com a rocha ou com minerais moídos) do calcário encontra-se entre 8 e 9, enquanto alguns minerais e rochas ígneas e metamórficas podem alcançar valores entre 9 e 11 ([KELLER, 1948](#)). Experimentos e dados sobre o uso de pó de rochas (rochagem ou remineralização), nos solos do Brasil, mostram que grande variedade de rochas pode ser utilizada para fertilização do solo ([KRONBERG et al., 1976](#); [LEONARDOS et al., 1987](#)).

## Intemperismo

As reações ao intemperismo provocam a diminuição da energia livre em um sistema ([KALINOWSKI, 1997](#)). Os minerais que são formados sob diferentes condições químicas e físicas da superfície da terra são termodinamicamente instáveis na presença da água e da atmosfera. Essa instabilidade pode ser de origem química ou física, induzidas por processos biogênicos ou abiogênicos. No intemperismo químico, os minerais são dissolvidos por reações químicas, e a composição química da rocha é modificada. No intemperismo físico, a presença do vento e água, calor, ação de geadas, provocam a fragmentação das rochas sem mudança da sua composição química ([LOUGHNAN, 1969](#)). As plantas e os microrganismos do solo afetam diretamente o ambiente químico dos minerais em várias formas: gerando ácidos orgânicos que podem acelerar o intemperismo por meio da mudança para pHs mais ácidos; e pela introdução de quelatos orgânicos, gerando CO<sub>2</sub> que também causa diminuição no pH ([DREVER, 1994](#)).

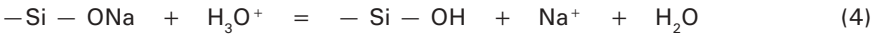
As reações do intemperismo químico são subdivididas em dissolução congruente, incongruente e reações oxirredução ([KALINOWSKI, 1997](#)). A dissolução congruente é caracterizada pela completa dissolução em que novas fases sólidas não são formadas, como por exemplo, a dissolução do quartzo (equação 1). A dissolução incongruente consiste essencialmente na troca de ligantes da rede cristalina, envolvendo a formação de novas fases sólidas, exemplo, alteração do feldspato para muscovita (equação 2). A oxidação da magnetita para hematita é um exemplo de reações de oxirredução (equação 3) que podem ser congruente ou incongruente.





É possível reconhecer três classes importantes de reações de lixiviação: hidratação, troca-iônica e hidrólise (CARVALHO, 1995). Os fatores que controlam a taxa de hidratação são: (i) o tamanho dos poros estruturais no material, (ii) o grau de ligações covalentes da estrutura polímera e (iii) a energia de hidratação de cátions ionicamente ligados à estrutura. As forças iônicas que ligam as estruturas tornam-se menores quando os íons entre os polímeros são dissolvidos. A hidratação causa, geralmente, um relaxamento da estrutura polímera, como no caso da expansão da vermiculita.

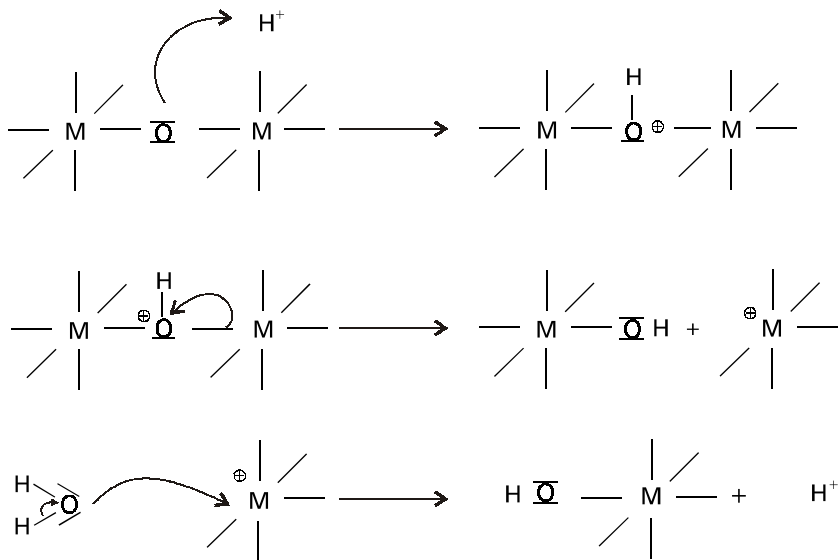
Reações de troca iônica na superfície de lixiviação envolvem a substituição de uma cadeia de cátions por íons de hidrogênio. Por exemplo, quando um cristal de albita é misturado com água há aumento de  $\text{Na}^+_{\text{aq}}$  e do pH, em consequência do consumo de  $\text{H}^+_{\text{aq}}$  (equação 4) (WOLLAST; CHOU, 1992).



A hidrólise é a mais importante classe de reações de lixiviação, pois cria e destrói ligações covalentes oxigênio-metal e hidróxido-metal nos polímeros pela adição e da retirada de prótons. Em geral, as taxas de hidrólise variam com a carga superficial que dependem das reações ácido-base e que, por sua vez, modificam o pH da solução. Sob condições ácidas, o oxigênio torna-se protonado, resultando no enfraquecimento das ligações O-M (equação 5) tornando a estrutura mais dissociada (CASEY; BUNKER, 1990):



O nome hidrólise deve-se à dissociação da água para formar grupos hidroxila. Um exemplo de um mecanismo de hidrólise é a despolimerização catalizada ácido/base das ligações M-O-M (CASEY; BUNKER, 1990) ilustrada na [Figura 1](#). O mecanismo ocorre pela dissociação das ligações M-O seguido da inserção de uma molécula de água.



**Figura 1.** A hidrólise ácida das ligações oxigênio-metal (O-M) nas folhas octaédricas ocorre por meio da dissociação da ligação, seguida da inserção de uma molécula de água (mecanismo de hidrólise  $S_N1$ , ver [CASEY; BUNKER, 1990](#)). A protonação do oxigênio M-O-M é rápida, enquanto a quebra de uma ligação O-M é um processo lento. Contudo, o ataque final da água ocorre de forma rápida.

## Dissolução Mineral

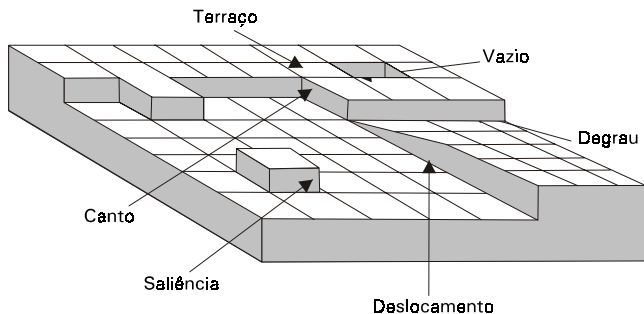
Para o intemperismo dos minerais, é necessário entender as reações químicas da superfície. Como os experimentos em condições naturais envolvem número infinito de variáveis, esses estudos têm sido realizados em condições de laboratório onde parâmetros como, temperatura, pH, composição das soluções intempéricas, área específica de superfície e mineralogia podem ser controladas. Além dos parâmetros citados, a presença de contaminantes, como minerais aderidos ou inclusos no mineral estudado, é outro fator que dificulta estudos de dissolução, já que essas misturas podem afetar a química da fase fluida em contato com o mineral. Portanto, a dissolução torna-se um processo complexo que envolve muitos passos distintos.

Os sítios, na estrutura de um mineral, reagem de forma diferenciada durante o processo de intemperismo, mas as reações de hidrólise, hidratação, troca iônica

ocorrem de forma simultânea ([CASEY; BUNKER, 1990](#)). Essas reações afetam e são afetadas pela química e estrutura da superfície do sólido e envolvem transporte de soluções reativas entre os sítios reativos. Um mineral pode dissolver-se de forma regular, reagir seletivamente em regiões com maior energia, livre de superfície, ou formar uma camada alterada próxima à interface solução-sólido ([BERNER, 1978, 1981](#); [BERNER; HOLDREN JR., 1979](#)). A maioria das reações de dissolução dos óxidos e minerais silicáticos depende das interações entre os íons na superfície do mineral. Essas interações de superfície envolvem grupos oxi-hidróxidos com  $H^+$  e  $OH^-$  (superfície de protonação) e ligantes como ânions e ácidos fracos, que dominam as reações de dissolução ([CARROLL-WEBB; WALTHER, 1988](#); [AMRHEIN; SUAREZ, 1992](#); [OXBURGH et al., 1994](#); [BIBER et al., 1994](#)).

[Berner \(1978\)](#) descreve três possibilidades para o mecanismo de dissolução dos minerais. Os processos são: transporte de soluto do cristal dissolvido, desprendimento de íons ou moléculas da superfície do cristal (incluindo desorção, difusão na superfície) ou, a combinação dos dois processos. Na dissolução controlada pelo transporte, os íons são liberados tão rapidamente da superfície do cristal para a solução que é formada uma solução saturada ao redor da superfície. Então, a dissolução dá-se pela difusão desses íons na solução insaturada, enquanto, na dissolução controlada pela superfície, o desprendimento dos íons da superfície do cristal é tão lento que não acompanha a difusão. Portanto nesse processo, a concentração da solução próxima à superfície é a mesma que ao redor da solução ([BERNER, 1978](#)). No terceiro caso, ambos os processos ocorrem de forma simultânea. Vários estudos têm mostrado que a dissolução da maioria dos óxidos e minerais silicáticos em baixas temperaturas é controlada por processos de superfície ([BERNER, 1978](#); [HOLDREN; BERNER, 1979](#); [STUMM, 1987](#); [STUMM; FURRER, 1987](#); [WIELAND et al., 1988](#); [BRADY; WALTHER, 1989](#); [WIELAND; STUMM, 1992](#); [ANBEEK, 1992](#); [ACKER; BRICKER, 1992](#); [WOLLAST; CHOU, 1992](#); [BIBER et al., 1994](#); [KALINOWSKI; SCHWEDA, 1996](#); [ALEKSEYEV et al., 1997](#)). Alguns autores mostram que o desprendimento dos átomos da superfície mineral ocorre mais rapidamente em sítios com excesso de energia livre ([BERNER, 1978, 1981](#); [LASAGA; BLUM, 1986](#); [PARKS, 1990](#); [PETIT et al., 1989](#)), tais como, defeitos no cristal, deslocamentos e microfraturas ([Figura 2](#)). Com isso, a suscetibilidade ao intemperismo depende da energia de formação do mineral, enquanto a taxa de dissolução depende do mecanismo de quebra das ligações químicas dos átomos de um cristal. Esse mecanismo é afetado pela força de

ligação, pela atividade química dos agentes e pela estrutura do cristal. Feições como as da Figura 2 proporcionam o primeiro passo para a entrada das soluções intempéricas dentro do cristal ([PETIT et al., 1989](#)).



**Figura 2.** Feições exibidas pela superfície de um cristal na escala microscópica. Como resultado das feições, a reatividade local da superfície irá variar consideravelmente.

Fonte: [Lasaga \(1990\)](#).

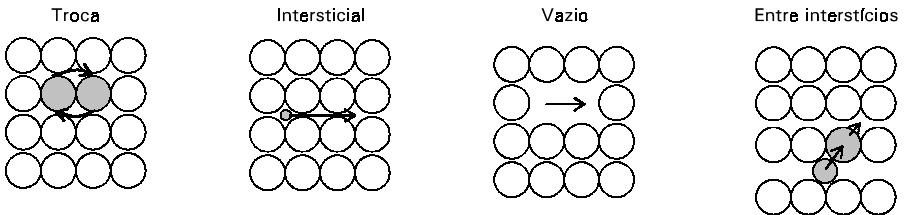
Além das reações de superfície, a dissolução também envolve processos controlados pela difusão de elementos químicos no interior do cristal. Nos sólidos, a difusão pode ocorrer de quatro formas ([Figura 3](#)) ([WHITE, 1999](#)):

- i - Troca – a inter-troca de posição de dois átomos em sítios adjacentes;
- ii - Intersticial – o átomo move de um sítio intersticial para outro;
- iii - Entre interstícios – o átomo é deslocado de um sítio no retículo para dentro de um sítio intersticial;
- iv – Vazios – o átomo move de um sítio no retículo para um vazio, criando outro vazio.

Portanto, as taxas de dissolução dependem também da ampliação ou do bloqueio dos canais de difusão por meio, por exemplo, da formação de produtos secundários. Com isso, para compreender a taxa de reação é necessário entender os fatores que afetam as etapas elementares da reação. [Wieland et al. \(1988\)](#) descrevem uma série de etapas para a dissolução controlada pela superfície, tais como:

- transferência de massa de solutos ( $H^+$ ,  $OH^-$ , ligantes) para a superfície do mineral;
- ligações de solutos à superfície (adsorção ou formação de complexos de superfície);
- várias reações químicas de superfície (transferências interestrutura cristalina);
- desprendimento de íons da superfície;
- difusão dentro do volume da solução.

Nesse tipo de dissolução, a etapa de reação na superfície do mineral é fator determinante da taxa de dissolução do mineral ([WIELAND et al., 1988](#)).



**Figura 3.** Os quatro tipos de mecanismos de difusão em sólidos.

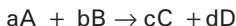
Fonte: [White \(1999\)](#).

## Cinética de Dissolução

A cinética química pode ser definida como o estudo das taxas das reações químicas e depende de vários fatores, incluindo, concentração das substâncias, temperatura, presença de catalizadores, entre outros. Além disso, o tipo e a densidade dos defeitos do cristal, assim como traços de impureza (ex., inclusões de outros minerais), podem aumentar ou diminuir consideravelmente a cinética da reação, dificultando a aplicabilidade dos modelos existentes ([DREVER, 1988](#)).

A cinética de dissolução da maioria dos minerais em ambientes naturais é controlada por reações heterogêneas que ocorrem na interface mineral-solução ([BLUM; LASAGA, 1991](#)). Essas reações podem envolver diversas etapas, cada uma apresentando velocidade distinta. Dessa forma, a etapa mais lenta controla a velocidade da reação.

Para qualquer reação onde:



Onde A, B, C, e D são compostos químicos e a, b, c, e d são os respectivos números de moles. Se a velocidade da reação R for definida como o consumo dos reagentes com o tempo, então pode ser escrita como:

$$R \equiv - 1/a \, d[A] /dt = - 1/b \, d[B] /dt = - 1/c \, d[C] /dt = - 1/d \, d[D] /dt$$

O sinal negativo indica que os reagentes são consumidos durante a reação. A velocidade será a taxa com que os reagentes são consumidos (ou com que os produtos são produzidos) dividida pelo coeficiente estequiométrico ([WHITE, 1999](#)).

A velocidade de reação, em geral, depende da concentração dos reagentes, da concentração de hidrogênio e oxigênio, da constante de equilíbrio K, da temperatura, das propriedades dos reagentes e das barreiras de energia.

As observações na solução em termos de cinética em que os reagentes estão num equilíbrio com espécies em alta energia conhecidas como complexo ativado, são tratadas pela Teoria do Estado de Transição ([LASAGA, 1981b](#)). O estado de energia desse complexo é o estado de transição. Quando o sistema encontra-se num estado em que o tempo é invariante tem-se o estado de estabilidade (*steady state*) ([STUMM; MORGAN, 1981](#)). O estado de estabilidade durante a reação de dissolução implica constante reconstrução da superfície com a manutenção de uma distribuição de vários sítios de superfície e complexos de superfície ([CHOU; WOLLAST, 1985](#)). Pela definição, o estado de estabilidade implica uma dissolução congruente do mineral. Por exemplo, o caso do epidoto ([KALINOWSKI et al., 1998](#)), o verdadeiro estado de estabilidade não é atingido dentro do período de tempo dos experimentos. Em vez disso, as taxas estabilizam em nível um pouco diferente e é então chamado de estado de estabilidade para indicar que se tem algum tipo de estabilidade no mecanismo da reação.

A taxa de liberação dos principais elementos com o tempo é calculada de acordo com a equação ([KALINOWSKI; SCHWEDA, 1996](#); [FROGNER; SCHWEDA, 1998](#); [KALINOWSKI et al., 1998](#)):

$$R_{ij} = C_{ij} V_j / m t_j \quad (6)$$

Onde,  $R_{ij}$  é a taxa de liberação do cátion  $i$ , durante o período de amostragem  $j$  em unidades de  $\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $C_{ij}$  a concentração do elemento  $i$  ( $\text{mol/l}$ ),  $V_j$  o volume em ( $\text{l}$ ) da amostra coletada durante o período de amostragem  $j$ ,  $m$  a massa ( $\text{g}$ ) do mineral, e  $t_j$  a duração ( $\text{s}$ ) do período de amostragem  $j$ . Embora a massa mude com o tempo durante os experimentos, a taxa de liberação é calculada usando a massa da amostra inicial.

Todas taxas de dissolução mineral medidas levam em consideração a área específica de superfície da amostra e o coeficiente estequiométrico do cátion  $i$  dentro na fórmula química. Portanto, a taxa de reação mineral em  $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$  é descrita como:

$$R = (C_{ij} V_j) / (n_i m a t_j) \quad (7)$$

Onde,  $n_i$  é o número de cátions  $i$  por  $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  e “ $a$ ” área específica de superfície ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Além das mudanças na massa, também ocorrem mudanças na área específica de superfície da amostra durante os experimentos. Essa mudança durante o experimento pode ser estimada com os dados das análises de química via úmida. Devido a perdas da massa do mineral, durante o experimento, será usada o dado da massa inicial para os cálculos de taxa de dissolução. Enquanto a mudança de massa pode ser calculada comparando a perda de cátions para a solução com a massa total da amostra, não é possível calcular a mudança na área específica de superfície durante o tempo do experimento. É possível somente calcular a área específica de superfície no material antes da reação e depois da reação. Assim, tem-se uma área específica de superfície inicial e outra final. Autores como [\(NEWMAN; BROWN, 1969; LIN; CLEMENCY 1981a; TURPAULT; TROTIGNON, 1994; KALINOWSKI, 1997\)](#) têm mostrado que, nas micas, os sítios mais reativos encontram-se nas bordas e não na superfície basal, à exceção das condições extremas como a biotita em  $\text{pH} = 1$  ([KALINOWSKI; SCHWEDA, 1996](#)). Isso significa que a área específica da superfície não muda de forma considerável com o tempo. Permitindo assim, utilizar a área específica de superfície inicial no cálculo da taxa de liberação.



## Fatores que Afetam a Cinética de Dissolução

Para entender os processos de intemperismo, faz-se necessário conhecer os mecanismos que controlam a taxa de dissolução dos minerais e que envolvem as reações de intemperismo dos silicatos em soluções aquosas (BRADY; WALTHER, 1989). As diferenças na resistência dos minerais têm sido estudadas por vários autores por meio de experimentos que controlam certos parâmetros que afetam a cinética de dissolução dos minerais.

### pH

O pH é um dos fatores que controlam a taxa de dissolução de uma espécie mineral ([AAGAARD; HELGESON, 1982](#); [HOLDREN; SPEYER, 1985a](#); [BLOOM; ERICH, 1987](#); [BLUM; LASAGA, 1988](#); [BRADY; WALTHER, 1989](#); [CASEY; BUNKER, 1990](#); [ACKER; BRICKER, 1992](#); [BRADY, 1992](#); [AMRHEIN; SUAREZ, 1992](#); [DREVER, 1994](#); [STILLINGS; BRANTLEY, 1995](#); [MALMSTRÖM; BANWART, 1997](#)). O papel do pH está relacionado à adsorção de íons de  $H^+$  e  $OH^-$  nas superfícies minerais ([BLUM; LASAGA, 1988](#)) nas quais a hidrólise é controlada pelas propriedades ácido-base e pelas ligações oxigênio-metal. As reações de dissolução ocorrem rapidamente quando a ligação oxigênio-metal é coordenada por íons de hidrogênio ou hidroxila e relativamente devagar quando o sítio é neutro. A lixiviação dos cátions tende a ser lenta em condições de pH neutro e rápida em bases e ácidos fortes ([CASEY; BUNKER, 1990](#)). Próximo à faixa de pH neutro (pH = 4-8), a dependência do pH na taxa de dissolução é fraca, principalmente, para aluminossilicatos, indicando baixa solubilidade desses minerais.

Na ausência de ligantes orgânicos, a taxa de dissolução da maioria dos silicatos depende do pH ([Figura 4](#)).

Na região ácida, tem-se dissolução promovida pelo próton:

$$(Taxa)_H = K_H [H^+]^m \quad (8)$$

onde  $K$  representa a constante de equilíbrio,  $[H^+]$  é a atividade do  $H^+$  na solução, e  $m$  é uma constante particular para o mineral estudado e cujos valores situam-se entre 0.3 e 1.

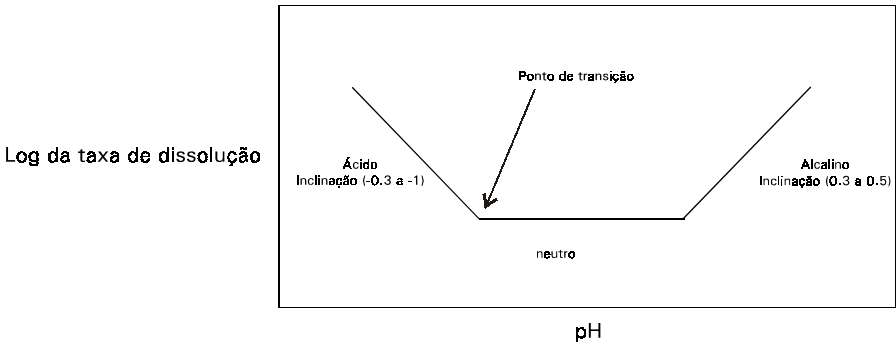
Na região neutra, a taxa é independente do pH:

$$(Taxa)_{\text{neutra}} = K_m \quad (9)$$

e na região alcalina, a taxa aumenta com o aumento do pH:

$$(Taxa)_{\text{OH}} = K_{\text{OH}} [\text{OH}^+]^m \quad (10)$$

onde m tem valores de 0.3 a 0.5.



**Figura 4.** Relação esquemática entre pH e a taxa de dissolução para minerais silicáticos.

Fonte: [Drever \(1994\)](#).

## Temperatura

O aumento da temperatura causa considerável acréscimo na taxa de dissolução ([SPARKS, 1989](#)). O efeito da temperatura nas taxas de intemperismo é dado pela Lei de Arrhenius:

$$K = A e^{-E/RT} \quad (11)$$

Onde K é a taxa constante, A é o fator de frequência, E é a energia de ativação, R é a constante universal do gás e T é a temperatura absoluta. A forte dependência de K com relação à temperatura deve-se ao fator exponencial.

Os efeitos da temperatura nas taxas de dissolução são experimentalmente bem conhecidos para minerais silicáticos, tais como feldspato e quartzo ([BLUM; STILLINGS, 1995](#); [DOVE, 1995](#)). Por exemplo, o aumento da temperatura de O

a 25 °C sob uma energia de ativação entre 50 e 80 kJ/mol, provoca aumento da taxa de intemperismo de uma ordem de magnitude ([WHITE et al., 1999](#)). Estudos mostram que energias de ativação experimental para a dissolução dos silicatos são dependentes também da composição da solução, em particular, das concentrações de Al e do pH ([CASEY; SPOSITO, 1992](#)). [White et al. \(1999\)](#) analisaram o efeito das variações climáticas (variações de 5-35°) no intemperismo químico por meio da análise de granitóides em laboratório e no campo. Os dados obtidos por esses autores mostram efeitos significativos e seletivos na taxa de intemperismo químico para essas rochas.

[Kuwahara e Aoki \(1995\)](#) estudaram a dissolução da flogopita em soluções de 0.01 N HCl/0.1M NaCl no pH 2 em temperaturas de 50°C, 80°C e 120°C. Observaram dissolução próxima à congruente em 50°C e 80°C, enquanto para temperatura de 120°C, devido às precipitações de Fe e Al, a dissolução foi incongruente. Observaram, também, que 40% da flogopita inicial foi transformada para vermiculita em 30 dias na temperatura de 50°C, ao passo que a mesma porcentagem de transformação ocorreu em 10 dias em temperatura de 120°C.

## Superfícies Reativas

As taxas de dissolução de um mineral variam muito de acordo com sua estrutura e composição química. Os materiais silicáticos que contêm extensa estrutura *crosslinked* (ex. tectossilicatos) tendem a dissolver-se lentamente ([GOLDICH, 1938](#)). Os elementos são lixiviados seletivamente pela solução aquosa ([CASEY; BUNKER, 1990](#)).

A quantificação da relação entre estrutura mineral e taxa de dissolução é difícil e varia de acordo com o pH da solução e com a composição do mineral e da solução ([CASEY; BUNKER, 1990](#); [BRADY; WALTHER, 1989](#)). Como na natureza, os minerais são encontrados de forma impura, torna-se impossível generalizar uma série de estruturas para estudo, implicando que diferentes experimentos não são comparáveis.

A relação entre a estrutura do mineral e sua lixiviação não é tão direta como as taxas de dissolução em volume. Várias propriedades da estrutura do mineral têm papel importante na determinação das propriedades de lixiviação: a densidade da

*crosslinked* da estrutura, a transmissividade da estrutura para o soluto e água, o grau de polimerização e a reatividade dos diferentes sítios estruturais próximos à superfície do mineral (CASEY; BUNKER, 1990). Há sítios nas superfícies que diferem consideravelmente na energia livre de superfície. Por exemplo, sítios com defeitos na superfície, degraus, quinas, microfraturas, bordas (Figura 3) são mais reativos que outros (WIELAND et al., 1988).

A dissolução dos minerais depende, consideravelmente, da área de superfície reativa em contato com a água, sendo a superfície reativa do mineral dependente de três características da superfície: (1) composição química, (2) estrutura atômica, (3) microtopografia. A existência de vazios de dissolução é mais uma evidência de que os processos na superfície dos minerais controlam a cinética de dissolução e que o transporte pela difusão tem papel secundário (BERNER, 1978). Embora a presença de defeitos não afete as propriedades termodinâmicas dos minerais de forma significativa (HELGESON et al., 1984), o efeito dos defeitos cristalográficos irá afetar os processos cinéticos de dissolução (LASAGA; BLUM, 1986).

Qualquer superfície mineral é interceptada por numerosos defeitos em linhas ( $10^4$  a  $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>) (LASAGA; BLUM, 1986). A área ao redor do defeito contém um excesso de energia devido à presença de distorções na rede cristalográfica por causa dos deslocamentos dos átomos. Quando a superfície mineral entra em contato com a solução, essas áreas de alto estresse energético favorecerão sítios para a dissolução. Com a dissolução, esse estresse é liberado durante o processo (LASAGA; BLUM, 1986). O aumento na área resulta na perda de energia, em termos de energia livre de superfície, e a formação de um vazio microscópico e um possível vazio macroscópico dependerá da energia do processo, tanto quanto da mudança do volume de energia livre do sólido para a solução (LASAGA; BLUM, 1986).

Para os filossilicatos, Turpault e Trotignon (1994), em observações morfológicas de grãos de biotita em contato com soluções ácidas, verificaram que a influência dominante da área de superfície lateral na taxa de corrosão é atribuída à alta reatividade dos sítios presentes na borda das folhas da mica (Figura 5). Sendo assim, a maior contribuição para a taxa de dissolução de filossilicatos é a área superficial das seções perpendiculares ao plano basal (001).



**Figura 5.** Representação esquemática em um corte da seção lateral de uma amostra de biotita em contato com solução ácida durante oito meses em temperatura de 24°C. A Zona 1, área mais reativa do mineral, portanto, a mais intemperizada, é composta por sílica amorfa hidratada. A Zona 2 (zona intermediária) aparece como um material interestratificado em que grupos de folhas alteradas são interpenetrados com folhas de biotita não alterada. A alteração progride rapidamente das bordas da amostra ([SL]) para o centro, sendo muito limitada nas superfícies basais ([S]).

Fonte: [Turpault e Trotignon \(1994\)](#).

## Métodos Experimentais

Um importante aspecto no estudo de cinética é o método usado para medir as taxas de dissolução e outros parâmetros cinéticos. Nenhum dos métodos disponíveis é perfeito ([SPARKS, 1989](#)).

Os tipos de reação a serem estudados e a escala de tempo relativa são considerações importantes na escolha do método de estudo de cinética. Por exemplo, reações que ocorrem em microssegundos ou milissegundos são difíceis de serem medidas usando métodos do tipo *batch* ou técnicas de fluxo. Contudo, algumas reações de intemperismo são lentas como, por exemplo, os processos controlados por difusão de massa, sendo possível o uso satisfatório dos métodos citados ([SPARKS, 1989](#)).

Outra importante consideração na escolha do método é o objetivo do experimento. Feita a escolha do método, o controle da temperatura é necessário, visto que as taxas de reação são fortemente dependentes da temperatura que deve permanecer em um nível constante e conhecido.

A técnica *batch*, escolhida para os experimentos deste trabalho, usa geralmente uma alta razão solução/sólido. Envolve uma espécie adsorvente e outra absorvente em um recipiente, como em um tubo de centrífuga. A suspensão das partículas é mantida utilizando-se um agitador. Depois da retirada de alíquotas da

solução em suspensão, estas são usualmente centrifugadas ou filtradas para separar o sobrenadante da solução para subseqüentes análises. Não é comum usar a centrifugação para separar o líquido das fases sólidas no método *batch*, porque a centrifugação pode criar efeitos eletrocinéticos próximos à superfície dos constituintes sólidos, alterando sua distribuição de íons. Além disso, a separação requer mais de 5 minutos para individualizar as fases, e muitas reações ocorrem em tempo menor que este ([SPARKS, 1989](#)).

Deve-se observar o procedimento de mistura dos adsorventes e absorventes na técnica *batch*. Se for feita de maneira inadequada, em baixa agitação, a taxa de reação é baixa e pode ocorrer significativa transferência de massa. Caso ocorra o contrário, ou seja, quando a agitação é muito vigorosa, pode ocorrer abrasão das partículas causando mudanças na superfície química e altas taxas de reação ([SPARKS, 1989](#)). Como várias outras técnicas, o método *batch* tem suas limitações, não remove as espécies liberadas (desorvidas). Isto pode causar uma inibição da liberação das espécies ainda não liberadas, podendo ocorrer precipitação secundária durante a dissolução dos minerais. Para evitar esse fenômeno, podem-se usar resinas trocadoras ([SPARKS, 1989](#)).

[Chou e Wollast \(1984\)](#) desenvolveram um reator de fluxo contínuo no qual a solução percola continuamente através da amostra. Esta é também misturada de forma contínua e forte, eliminando, assim, gradientes de concentração nas fases aquosa e sólida. A principal vantagem desse método é que os níveis de concentração das espécies dissolvidas são mantidos abaixo da saturação, impossibilitando a formação de precipitados.

## Preparação das Amostras

Há diversas maneiras de preparar amostras a serem estudadas nos experimentos de cinética de dissolução mineral. Cada tipo influencia diretamente nas taxas de dissolução. Essa grande variedade de pré-tratamento da amostra contribui para a dificuldade de se comparar dados experimentais, mesmo sendo de minerais semelhantes.

Tratando-se de filossilicatos, o cuidado durante o pré-tratamento da amostra é mais relevante devido a seu hábito placóide. Em razão dessa propriedade física, bem como da densidade e da diferença de carga nas bordas dos grãos, a mica é um mineral de difícil separação e moagem. Uma simples diferença na condução de seu pré-tratamento pode interferir no tipo de dissolução (congruente ou

incongruente). [Lin e Clemency \(1981a\)](#) prepararam a amostra de flogopita para seus experimentos moendo-a a seco e utilizando-a sem a lavagem das partículas finas, produzidas durante a moagem, que aderem à superfície das partículas maiores. Na maioria dos trabalhos, utiliza-se etanol ou a acetona na moagem, bem como na lavagem da mica para retirada dessas micropartículas. Os autores alegam que, nos procedimentos de moagem úmida e de lavagem, grandes quantidades de cátions são perdidas. [Holdren e Berner \(1979\)](#) recomendam tratar os minerais silicáticos com HF- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para remover as superfícies perturbadas ou limpá-las no ultra-som para remover as partículas finas. Esse procedimento resulta em uma cinética mais linear do que nas amostras não tratadas. Essas últimas, com grande número de partículas finas e superfícies rompidas, levam à alta taxa inicial de liberação de cátions ([HOLDREN; BERNER, 1979](#); [CHOU; WOLLAST, 1984](#)). Portanto, torna-se impossível comparar taxas de dissolução de amostras pré-tratadas com amostras não-tratadas ou, simplesmente, em que o pré-tratamento tenha sido feito de forma diferenciada.

## Área de Superfície

Uma variável fundamental em qualquer taxa de dissolução é a área específica de superfície. Essa área pode ser estimada com várias técnicas, mas a mais usada é o método BET que envolve um gás adsorvido (N<sub>2</sub>, Kr, Ar) com remoção ou sem remoção de partículas ultrafinas obtidas do procedimento de moagem. É comum assumir que a taxa de dissolução é proporcional à área específica de superfície (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) do mineral. Mas, a dissolução não ocorre de maneira uniforme na superfície do mineral e sim, seletivamente, ([BERNER; HOLDREN JR., 1979](#)) com reações ocorrendo preferencialmente em sítios com excesso de energia que são os defeitos cristalinos, já discutidos anteriormente. Holdren e Speyer (1985b) estudaram a relação da área específica de superfície na dissolução de feldspatos e mostraram que a taxa de dissolução não é uma simples função da área da superfície exposta. Esses autores concluíram que o comportamento da dissolução é controlado quase que exclusivamente pela reação nos defeitos cristalinos e não pelo volume de área de superfície. O número de sítios expostos por unidade de área de superfície muda consideravelmente com o tamanho do grão. Os autores definiram três postulados a partir da relação entre área específica de superfície e taxa de dissolução. Primeiro, se os grãos são grandes em comparação às distâncias entre os defeitos adjacentes, as taxas de dissolução irão variar linearmente com a área específica de superfície. Segundo, se o tamanho dos grãos aproxima-se da distância entre os defeitos, a relação é suavizada, o que resulta na independência da área na taxa de dissolução. E para

grão de tamanho submicrométrico, a taxa de dissolução aumenta com o aumento na área específica da superfície. Contudo, como o tamanho dos grãos aproxima-se da distância entre os defeitos, a taxa de dissolução fica independente da área ([HOLDREN; SPEYER, 1985b](#)). [Amrhein e Suarez \(1992\)](#) em seus experimentos também observaram a inexistência de uma simples relação entre área específica de superfície e taxa de dissolução e que a densidade dos sítios reativos não é diretamente proporcional à da área de superfície do mineral.

## Precipitação de Minerais

A precipitação durante o processo de dissolução influencia na taxa de reação de minerais primários ([ALEKSEYEV et al., 1997](#)). Em alguns experimentos, essa influência é ignorada, e a presença de precipitados de minerais secundários e oxidróxidos de Fe e Al é tomada como equilíbrio ([HELGESON et al., 1984](#)). Alguns estudos experimentais sugerem que a dissolução de minerais primários pode ser inibida pela presença desses produtos. Em experimentos, [Alekseyev et al. \(1997\)](#) verificaram que a taxa de dissolução de minerais primários foi controlada pela precipitação dos secundários. [Lin e Clemency \(1981a\)](#) sugerem a formação de precipitados de  $Al(OH)_3$  e  $Fe(OH)_3$  para explicar o desaparecimento dos íons de Fe e Al da solução de ataque da flogopita em sistema fechado.

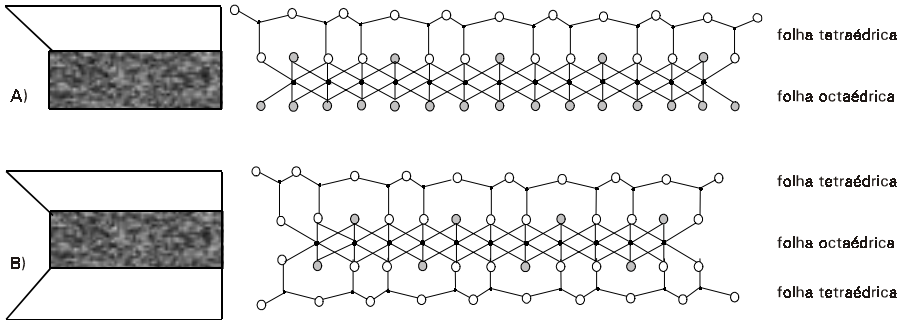
A precipitação pode ocorrer na forma de películas (*coatings*) na superfície dos minerais. Esse fenômeno é reconhecido em solos e sedimentos ([DOVE, 1995](#)). Entre outros, *coatings* de sílica amorfa, óxidos e hidróxidos de Fe e Al são mais comuns, devido à abundância desses elementos na superfície. [Muggler e Buurman \(1996\)](#) descrevem a presença de biotita em solos fortemente alterados e ricos em argilominerais 1:1 e óxidos e hidróxidos de Fe e Al. Os autores sugerem que a preservação da biotita ocorre por causa da formação de *coatings* de óxidos e hidróxidos de Fe na superfície do grão, funcionando como um selante das soluções intempéricas.

## Composição e Estrutura da Flogopita

A flogopita é um filossilicato de estrutura 2:1 (T-O-T) com uma intercamada de cátions não hidratados equilibrando a alta carga negativa das camadas ([DEER et al., 1962](#)). Sua estrutura é composta de folhas empilhadas bidimensionalmente que se encontram ligadas por uma rede de octaedros e tetraedros. Os tetraedros são ligados por oxigênios basais compartilhados



formando uma malha hexagonal (Figura 6). O oxigênio apical fica em direção normal às folhas e ao mesmo tempo forma uma parte da folha octaédrica. Os octaedros são ligados lateralmente compartilhando suas bordas (BAILEY, 1987).

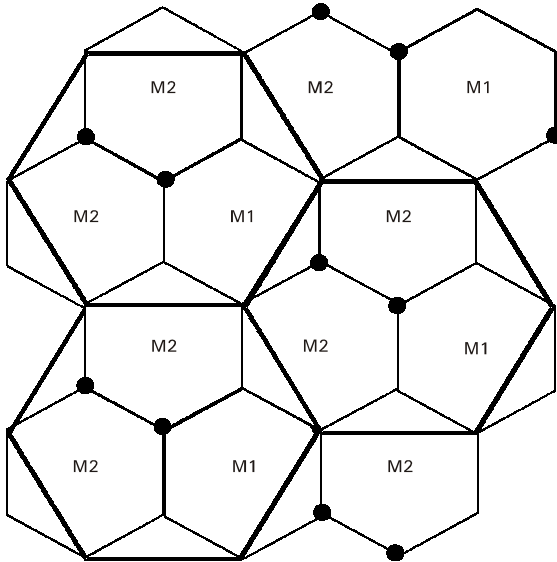


**Figura 6.** A) A camada de estrutura 1:1 consiste de unidade constituída de uma folha octaédrica e outra tetraédrica. Os íons de  $O^{2-}$  apicais da folha tetraédrica são compartilhados com a folha octaédrica. B) A estrutura da camada 2:1 consiste de uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas.

Fonte: [Kalinowski \(1997\)](#).

Nas micas, essas folhas são combinadas formando camadas 2:1 em que uma folha octaédrica encontra-se entre duas folhas tetraédricas (Figura 6). Os cátions da folha tetraédrica são geralmente  $Si^{4+}$  com substituições pelo  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ . Na folha octaédrica, a composição dos cátions difere dependendo se eles são trivalentes ou divalentes.

Há dois tipos de sítios octaédricos nas micas em relação à posição dos grupos OH (ou F) e à posição do cátion. Em um dos três sítios, os grupos OH estão situados nos extremos opostos do octaedro. Estes são chamados de sítio M1 ou *trans* (BAILEY, 1987) (Figura 7). Nos outros dois sítios octaédricos, os grupos OH situam-se lado a lado em posição oposta e em uma das bordas do octaedro. Estes sítios são chamados de M2 ou *cis* (Figura 7). Nas micas dioctaédricas, o sítio M1 é vazio. Nas micas trioctaédricas, como a flogopita, os três sítios são ocupados por cátions divalentes como  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ . Caso haja dois cátions octaédricos de tamanhos diferentes, o maior deles tende a ser colocado no sítio M1 que, por sua vez, tende a ser maior que o sítio M2. Enquanto os cátions menores ocorrem preferencialmente no sítio M2 (BAILEY, 1987). Na posição da intercamada o íon de  $K^+$  é o cátion mais comum.



**Figura 7.** A folha octaédrica das micas possuem três sítios: uma posição chamada M1 na qual o grupo OH ocupa posição trans; e M2 na qual grupos OH são cis. Os sítios M1 são vazios nas folhas dioctaédricas. Tetraedros de Si e Al formam anéis que são superimpostos nas folhas octaédricas assim, um dos grupo hidroxila localiza-se no centro do anel. Os pontos pretos indicam as posições dos grupos hidroxila.

Fonte: [Kalinowski \(1997\)](#).

## Carga das Camadas

As cargas das camadas de micas são o produto de quatro mecanismos primários de substituição ([BAILEY, 1987](#)):

- substituição de  $R^{3+}$  por  $Si^{4+}$  nas posições tetraédricas;
- substituição de  $R^{2+}$  por  $R^{2+}$  ou  $R^{3+}$  nas posições octaédricas;
- vazios nas posições octaédricas;
- desidroxilação de OH para O.

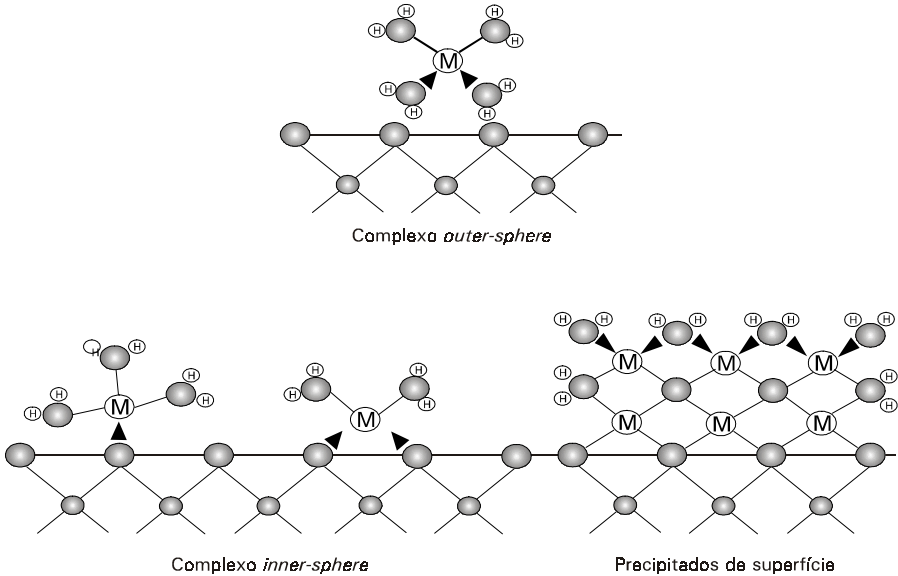
As substituições dos cátions, na intercâmara e na folha tetraédrica, mostram que diferentes dimensões de raios atômicos são possíveis nessas posições. Contudo,

cátions octaédricos parecem ser mais restritos a essas substituições dentro da estrutura da flogopita (BAILEY, 1987). Nas micas trioctaédricas, a substituição do Al é mais freqüente que nas micas dioctaédricas. As substituições aniônicas são, principalmente, do F<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> pelo OH<sup>-</sup>. Quando a carga da camada é ausente (caulinita, talco, serpentina), a atração entre as camadas ocorre através de fracas ligações de hidrogênio que causam a clivagem perfeita dos filossilicatos ao longo do plano {001}. A força da ligação na intercâmara, em camadas de filossilicatos 2:1, é também função da atração eletrostática entre elas.

Água, prótons, íons hidroxila são adsorvidos na superfície do mineral quando este é imerso em água pura (SPOSITO, 1984, 1990). Esse fenômeno é mais complexo na natureza onde grande variedade de íons ou moléculas orgânicas e inorgânicas está presente (SCHINDLER, 1990). A carga resultante da adsorção de diferentes íons varia em função do pH da solução. Sposito (1984) definiu que a rede total de densidade de carga  $\sigma_p$  na superfície da partícula pode ser expressa matematicamente como:

$$\sigma_p \equiv \sigma_o + \sigma_h + \sigma_{is} + \sigma_{os} \quad (12)$$

onde,  $\sigma_o$  é a carga estrutural permanente,  $\sigma_h$  é a carga da rede de prótons,  $\sigma_{is}$  é a carga dos íons adsorvidos como complexos *inner-sphere* e  $\sigma_{os}$  é a carga dos íons adsorvidos como complexos de *outer-sphere* (Figura 8). Nos complexos *inner-sphere*, forma-se uma ligação química entre o metal e o elétron doado pelos íons de oxigênio. Por sua vez, no complexo de *outer-sphere*, o cátion é circundado por moléculas de água que o separa da base (STUMM; MORGAN, 1981). Sposito (1984) mostra que, a substituição isomórfica do Si<sup>4+</sup> pelo Al<sup>3+</sup>, nas folhas tetraédricas, resulta numa carga negativa localizada e na formação de fortes complexos *inner-sphere*, como por exemplo, o K<sup>+</sup> nas micas. Por outro lado, se a substituição isomórfica ocorrer nas camadas octaédricas, a carga negativa resultante da substituição é distribuída sob a superfície de dez átomos de oxigênio. Essa distribuição de carga negativa salienta o caráter de base Lewis da cavidade trigonal e faz com que ela possa formar complexos tanto com cátions quanto com moléculas dipolares. Complexos *outer-sphere* podem resultar em casos como o dos cátions hidratados nas esmectitas. Uma taxa de reação controlada pela superfície é função do número de sítios reativos da superfície. Para filossilicatos, os sítios de superfície reativos mais importantes são sítios nos quais estão localizados os íons de metal carregados, tais como aluminóis (Al-O-H) e silanóis (Si-O-H). Quando em um dado pH a rede de cargas torna-se zero, a isso se chama de *ponto de carga zero* (PCZ).



**Figura 8.** Definição dos possíveis complexos de adsorção na interface sólido/solução aquosa que é representado pela linha horizontal. O substrato do sólido está abaixo da linha, e a solução está acima. Os círculos com M representam os átomos de metal adsorvidos em vários tipos de complexo de adsorção. As esferas escuras maiores no substrato e em torno do metal na fase solução são oxigênios. A esfera escura menor no substrato é o íon de metal, como os círculos M nos complexos de adsorção e no precipitado de superfície.

Fonte: [Brown, Jr. \(1990\)](#).

O termo troca iônica refere-se à troca de um íon adsorvido e com capacidade de troca por outro ([CASEY; BUNKER, 1990](#)). Essa reação implica um fenômeno envolvendo cargas especiais em complexos *outer-sphere* ou na difusão de íons aglomerados ([STUMM, 1987](#)).

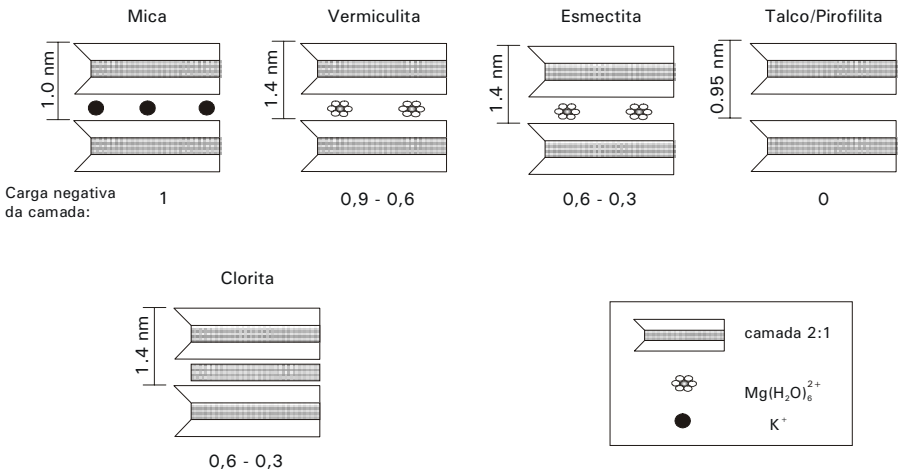
Como os grãos de argilominerais são muito pequenos, eles possuem alta razão superfície/volume. Sua carga concentra-se nas camadas da superfície (001) e na borda das partículas que são ligações não satisfeitas geradas na quebra dos grãos. Essa carga leva íons e moléculas, água principalmente, a serem atraídos e aderidos na superfície das partículas. Portanto, os cátions serão atraídos pela superfície (001) e pelos ânions da borda dos grãos. A relativa facilidade com que um cátion é trocado por outro é dada pela seqüência:



Por exemplo, geralmente, o  $\text{Ca}^{2+}$  é mais estável, ou mais firmemente fixado no espaço da intercâmara do que o  $\text{Na}^+$ . Essa série varia com as condições ou com o tipo de argilomineral. Sob condições ácidas, como nos experimentos desenvolvidos neste trabalho, o  $\text{H}^+$  é incluído na série. Nos argilominerais expansíveis há aumento linear na capacidade de troca catiônica (CTC) com o aumento da carga da camada ([FANNING et al., 1989](#)). Na equação (14), mostra-se um exemplo de troca catiônica:



A adição de íons  $\text{B}^+$ , na solução, em contato com um argilomineral contendo íons de  $\text{A}^+$  faz com que os íons  $\text{A}^+$  sejam liberados e trocados por íons  $\text{B}^+$ . A capacidade de troca catiônica em um argilomineral não é um parâmetro fixo, já que varia de acordo com o pH. Em ambientes ácidos, os sítios da superfície do mineral tornam-se protonadas, o que resulta em uma superfície carregada positivamente e com baixa capacidade de troca catiônica. Soluções alcalinas causam deprotonação da superfície que a torna carregada negativamente, dando ao mineral maior capacidade de troca catiônica ([KALINOWSKI, 1997](#)). Na Figura 9, mostra-se a diferença de carga e a de espaços basais entre filossilicatos 2:1.



**Figura 9.** Espaços basais e os componentes da intercâmara nos filossilicatos 2:1 variam com a carga. Alta carga faz com que os íons da intercâmara sejam fortemente atraídos para as camadas negativas 2:1. A vermiculita e a esmeclita, com baixa carga, possuem íons hidratados que são facilmente trocados por outros cátions. O talco e a pirofillita não têm carga na camada e por isso não precisam da carga de cátions para seu equilíbrio.

Fonte: [Kalinowski \(1997\)](#).

## Alteração de Micas

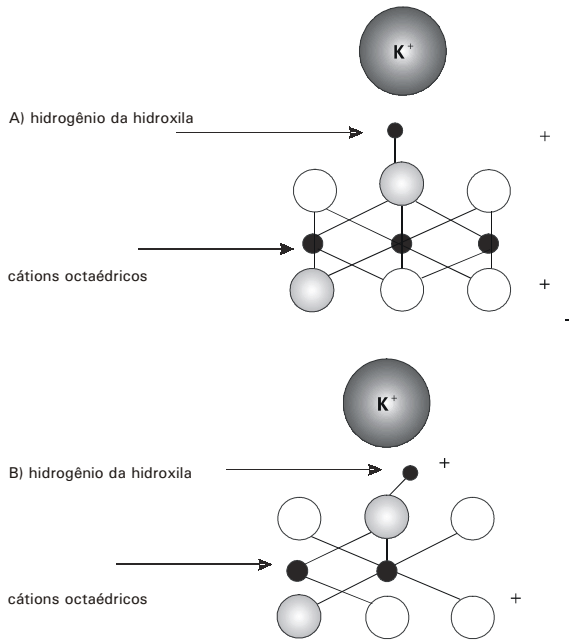
Flogopita e biotita são mais suscetíveis à alteração por troca iônica do que a muscovita ([FANNING et al., 1989](#)). O mecanismo responsável por essa diferença é, provavelmente, a orientação da ligação da hidroxila (O-H) ([BASSET, 1960](#)). Nas micas, a suscetibilidade à alteração é função da fixação do potássio na estrutura do mineral. Um dos fatores aceitos como tendo importante influência na retenção dos íons de potássio na estrutura da mica é o desequilíbrio de carga negativa nas camadas devido às substituições nas posições tetraédricas e octaédricas ([BASSET, 1960](#)).

A suscetibilidade ao intemperismo parece ter ligação com uma diferença estrutural básica entre micas dioctaédricas e trioctaédricas e o efeito que essas diferenças provocam na fixação do potássio ([TARZI; PROTZ, 1979](#)). [Serratos e Bradley \(1958\)](#), por meio de espectros de infravermelho, verificaram que a ligação O-H é orientada de forma normal ao plano das camadas 2:1 nas micas trioctaédricas. Contudo, nas estruturas dioctaédricas, a ligação tende a ficar inclinada em direção ao sítio octaédrico vazio ([Figura 10](#)). [Basset \(1960\)](#) sugere que, se o íon H da hidroxila ficar mais próximo ao potássio da intercâmara, no caso das micas trioctaédricas, os dois íons serão fortemente repelidos, devido a suas cargas positivas, deixando, conseqüentemente, a ligação mais fraca. No caso das micas dioctaédricas, os íons H da hidroxila são mais atraídos para a região de carga mais ne-gativa da estrutura, o sítio octaédrico vazio (M1). Nesse caso, as forças de atração predo-minam, e o íon de potássio fica mais fortemente retido na estrutura do mineral.

A diferença na orientação da OH tem sido citada também como causa da maior retenção de potássio em biotitas depois da oxidação do  $Fe^{2+}$  estrutural ([BARSHAD; KISHK, 1968](#); [GILKES et al., 1972a, 1972b](#)). Segundo os autores, quando o  $Fe^{2+}$  oxida, alguns dos cátions octaédricos da biotita são expelidos. A saída dos cátions cria sítios octaédricos vazios que atraem, em sua direção, os íons  $H^+$  das OH estruturais de uma posição perpendicular às camadas para uma posição oblíqua em relação a elas, então a mica adquire um comportamento dioctaédrico. O ambiente do sítio octaédrico vazio (M1) fica mais negativo atraindo as cargas positivas dos íons  $H^+$  e do  $K^+$ . Dados de [Barshad e Kishk \(1968\)](#), [Gilkes et al. \(1973\)](#) e [Gilkes e Young \(1974\)](#) mostram como o potássio fica mais firmemente retido na estrutura depois da oxidação do  $Fe^{2+}$  estrutural. Dessa forma, a oxidação leva ao desenvolvimento de alto grau de resistência à troca catiônica e à dissolução do mineral. Esse fenômeno é importante para retenção do potássio nos solos e sua conseqüente disponibilidade de forma lenta para as plantas, na presença de um ambiente redutor. Para investigar essa capacidade de liberação do  $K^+$  das micas, em

ambiente redutor, [Nanzyo et al. \(1999\)](#) estudaram o efeito das condições redutoras no intemperismo de biotitas enriquecidas em  $\text{Fe}^{3+}$ . Esses autores notaram que, nessas condições, o conteúdo de  $\text{K}_2\text{O}$ , nas partículas de biotita intemperizada, decresce, ficando disponível no solo.

Substituições aniônicas também ocorrem nas micas, as principais são de F<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> por OH<sup>-</sup> e afetam a força de ligação dos cátions intercâmara similar à oxidação. Altas concentrações de F<sup>-</sup>, por exemplo, fazem com que o cátion da intercâmara seja retido mais fortemente que nas micas-OH. A substituição de hidroxila pelo flúor remove os prótons, ficando o potássio em ambiente mais negativo e conseqüentemente ligado, de forma mais firme, à estrutura do mineral ([KALINOWSKI, 1997](#)). Portanto, micas com baixo teor de F<sup>-</sup> são mais suscetíveis ao intemperismo ([NEWMAN; BROWN, 1966](#); [BARSHAD; KISHK, 1968](#)).



**Figura 10.** As diferenças na orientação do hidrogênio da hidroxila em: A) micas trioctaédricas nas quais o hidrogênio é posicionado em direção ao íon de potássio da intercâmara, causando repulsão entre os dois íons carregados positivamente; B) nas micas dioctaédricas, o hidrogênio é inclinado em direção à cavidade na camada octaédrica, resultando em uma atração entre a parte negativa do oxigênio do grupo hidroxila e o cátion da intercâmara.

Fonte: [Kalinowski \(1997\)](#).

## Intemperismo de Micas

Vários autores têm tratado a dissolução de micas em diversas condições, analisando diversos fatores que influenciam no processo de dissolução do mineral. Esses trabalhos descrevem como produto de alteração da biotita os seguintes minerais: hidrobiotita ([ACKER; BRICKER, 1992](#); [VELBEL, 1985](#); [FARMER; WILSON, 1970](#)), caulinita ([MALMSTRÖM; BANWART, 1997](#)) e vermiculita ([BARSHAD, 1948](#); [BASSET, 1960](#); [COLEMAN et al., 1963](#); [AITKEN, 1965](#); [BANFIELD; EGGLETON, 1988](#)). Estes últimos encontraram caulinita e goethita em áreas fortemente intemperizadas da biotita, confirmando a reação que conserva o Fe e o Al.

[Newman e Brown \(1966\)](#) estudaram as mudanças químicas durante a alteração de micas dioctaédricas (muscovita) e trioctaédricas (biotita e flogopita) em temperatura de 40°C, usando como extrator do potássio tetrafenilboro de sódio. Observaram que a alteração da mica é iniciada pela extração do potássio da intercâmara em troca com os cátions da solução, acompanhada pela oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , perda dos cátions octaédricos divalentes, principalmente, o  $\text{Mg}^{2+}$  perda de  $\text{OH}^-$  (ou absorção de  $\text{H}^+$ ) e decréscimo da carga negativa da rede. Em outro trabalho, [Newman \(1969\)](#) tentou encontrar um parâmetro que pudesse definir as propriedades de liberação de potássio das micas e usar os parâmetro para descobrir como é a liberação do potássio em relação à composição da mica e a influência do pH da solução reagente. Esses autores mostram que na série biotita-flogopita, o principal constituinte da mica que determina a liberação de potássio é sua quantidade de flúor. As micas liberam o potássio de forma mais rápida em soluções ácidas, assim as micas agem como tampões no solo.

Realizando trabalhos experimentais, [Hoda e Hood \(1972\)](#) constataram que micas trioctaédricas (biotita, lepidomelana e flogopita), alteradas pela exposição em soluções de  $\text{MgSO}_4$ , formaram camadas mistas de biotita-vermiculita. As micas com baixa quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  foram alteradas com maior facilidade do que aquelas com maior quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$ . De acordo com os autores, a oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  é um processo na formação da vermiculita. [Schnitzer e Kodama \(1976\)](#) verificaram a dissolução de micas (biotita, flogopita e muscovita) por ácido fúlvico em temperatura ambiente. A ordem decrescente de alteração dos minerais em contato com o ácido orgânico foi: biotita > flogopita > muscovita. Esses autores observaram que o mineral mais suscetível ao ataque pelo ácido fúlvico continha as maiores quantidades de ferro, coincidindo com suas antigas investigações que sugeriam a afinidade do ácido fúlvico com ferro.



[Lin e Clemency \(1981b\)](#) estudaram a cinética de dissolução da muscovita a 25 °C de temperatura, utilizando como reagente água deionizada saturada com CO<sub>2</sub> a pressão de 1 atm. Nesse experimento, foram utilizadas duas micas moídas em granulometria < 400 mesh e com áreas específicas de superfície de 5,84 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (mica rubi) e 5,33 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (mica verde). O experimento foi conduzido em um agitador mecânico em reação fechada. Depois de 3 minutos de reação, a concentração de potássio na solução alcançou 1,05 mmol L<sup>-1</sup> que no final do experimento aumentou para 1,34 mmol L<sup>-1</sup>. Segundo os autores, medidas das áreas de superfície das micas, antes e depois da rápida liberação do K e Na, indicam que somente um terço da capacidade de troca catiônica pode ser atribuída à liberação de superfície mais externas, os demais dois terços referem-se à remoção de áreas mais internas na estrutura do mineral. A precipitação de Al(OH)<sub>3</sub> controla a concentração de Al na solução. Depois de 400 horas, os valores de pH tornaram-se estáveis (4.95 para a mica rubi e 5.02 para a mica verde) e os valores de Si na solução aumentaram linearmente com o tempo até o final do experimento de 1012 horas. Para esse período, a liberação do Si corresponde à taxa de liberação da muscovita de  $4 \cdot 10^{-18}$  mol (O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>) cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para a mica rubi e de  $4.4 \cdot 10^{-18}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> para a mica verde.

Dentro da mesma abordagem da muscovita, [Lin e Clemency \(1981a\)](#) verificaram a dissolução da flogopita em sistema fechado em água saturada com CO<sub>2</sub> (pH = 5,34) e temperatura de 25 °C. A flogopita foi moída seca, segundo os autores, para que não houvesse grandes perdas de cátions. Depois de 1010 horas, 2% do K, 0,95% do Mg, 0,54% do Si foram liberados, indicando que a dissolução foi incongruente, também para a muscovita. A maior fonte do K foi liberada nos primeiros 3 minutos de reação. Esses autores sugerem que a precipitação de hidróxidos de Fe e Al contribuem para o aumento da área específica de superfície de 3,8 para 5,8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> depois de 1010 horas. O cálculo da taxa de liberação para a flogopita foi feito com base na liberação do Si nos últimos 6 pontos (214-1010 h) de  $6.8 \cdot 10^{-18}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> (pH = 5,4). Em outro trabalho de dissolução da flogopita, Clemency e Lin (1981) analisaram a reação em um sistema aberto usando uma resina de troca catiônica na forma de H<sup>+</sup>. Nesse experimento, a solução tornou-se saturada em Si que precipitou, já que não foi removido da solução pela resina. O pH mudou continuamente durante as 1010 h de experimento, começando com 4,6, passando para um mínimo de 2,94 em 120 h e aumentando para 3.56 no final do experimento. Entre 2 e 200, horas o pH foi cerca de 3,05, e a taxa de dissolução proposta pelos autores foi de  $2.0 \cdot 10^{-14}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>.

[Acker e Bricker \(1992\)](#) investigaram a dissolução da flogopita para uma faixa de pH entre 3 e 5,5 e temperatura de 22°C. Segundo os autores, a dissolução da flogopita é incongruente e ocorre com liberação preferencial do magnésio e do ferro da camada octaédrica. A presença de fortes agentes oxidantes, tamanho e qualidade da área da superfície mineral, assim como a metodologia de preparação das amostras, influenciaram igualmente a cinética de dissolução da biotita. Também investigando a dissolução da biotita, [Turpault e Trotignon \(1994\)](#) usaram, como solução, reagente HNO<sub>3</sub> com o objetivo de entender a relação entre a taxa de dissolução de um único cristal de mica e seus parâmetros geométricos. Os autores verificaram que a taxa de dissolução é principalmente função da área superficial da borda do cristal e pouco influenciada pela área basal da superfície que a taxa de dissolução da biotita é limitada pela liberação de Si e que as bordas do cristal desenvolvem uma frente de alteração de Si amorfa.

[Kuwahara e Aoki \(1995\)](#) fizeram experimentos de dissolução de flogopita com solução de 0,01 N de HCl contendo 0,1 M NaCl em temperaturas de 50°, 80° e 120°C. Eles utilizaram 20 mg de flogopita para experimentos com 20 mL e 100 mL de solução lixiviante e mostraram que a dissolução desse mineral é incongruente e que a liberação do K ocorre em quase todos estágios da reação. Nos experimentos de 100 mL, esses autores descrevem que a dissolução em um estágio inicial foi na ordem: K > Fe > Mg > Al > Si, indicando que o processo de dissolução foi controlado pela estrutura mineral. Os experimentos de 50° e 80°C, com 20 mL mostraram que a liberação de todos os elementos, exceto do potássio, foi próximo de congruente. Em experimentos 120°C com 20 mL, a dissolução foi incongruente, destacando que o Fe decresceu extraordinariamente depois de seis dias de experimento, enquanto o Al foi liberado mais lentamente comparado com os outros elementos na flogopita. Segundo os autores, o comportamento do Fe e do Al pode ser explicado pela precipitação de fases secundárias como óxidos e/ou hidróxidos de alumínio e ferro. Eles ainda observaram que a composição da solução reagente e os pHs mudam rapidamente quando o volume de solução é pequeno e, particularmente, sob condições de altas temperaturas. Vermiculita e estruturas interstratificadas mica /vermiculita do tipo R-1 foram formadas durante o experimento de dissolução. Os interstratificados foram formados diretamente da flogopita ou da vermiculita e a partir do potássio recuperado da solução ambiente. O desenvolvimento de seqüências mica-vermiculita ou vermiculita-vermiculita depende da razão de liberação do potássio.

[Schweda e Kalinowski \(1994\)](#) e [Kalinowski e Schweda \(1996\)](#) estudaram as taxas de dissolução da muscovita, flogopita e biotita na faixa de pH de 1 a 4 em temperatura ambiente (22°C) e investigaram como essas taxas eram influenciadas pela variação do pH e pela composição do mineral. Eles usaram soluções de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reagentes em um tempo de experimento de até 2800 h. A alta resistência de lixiviação do K da intercâmara distingue a muscovita das micas trioctaédricas (biotita e flogopita). A taxa de dissolução das micas trioctaédricas foi mais afetada que a da muscovita pelo decréscimo do pH. Os autores sugerem que essas diferenças na dependência do pH implicam diferenças nos mecanismos de reação entre os dois tipos de micas. Os resultados indicam que as superfícies de borda dos cristais contribuem com a maioria dos sítios reativos. Esses autores observaram um estágio de contínua dissolução incongruente.

[Malmström e Banwart \(1997\)](#) estudaram a dissolução da biotita, não apenas em condições ácidas, mas também em condições básicas (pH = 2, 1-11, 9). Usando um fino filme de pó do mineral em um reator de fluxo em temperatura de 25°C, eles observaram uma rápida liberação do K, em relação à taxa de liberação dos outros íons (Al, Mg, Fe, Si) que são muito mais lentas e alcançam um estado aparentemente constante em 10 dias. Os autores constataram que em pHs mais neutros, as taxas de dissolução são bem mais lentas para o Al, Fe e Mg, caso o mineral tenha tido reação prévia em pH mais baixo, esses íons são liberados rapidamente. Esses autores também encontraram formação de caulinita e vermiculita no resíduo do experimento.

Trabalhos recentes sobre dissolução de micas mostram novas linhas de pesquisa procurando, por meio de experimentos de dissolução em laboratório, chegar mais próximo dos fenômenos de intemperismo natural. Esses estudos buscam informações acerca da influência de microrganismos na dissolução mineral ([LIERMANN et al., 2000](#)) ou tentam usar isótopos de Sr como traçador do intemperismo no campo ([TAYLOR et al., 2000](#)).

## Referências Bibliográficas

AAGAARD, P.; HELGESON, H. C. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. **American Journal of Science**, New Haven, v. 282, n. 3, p. 237-285, 1982.

ACKER, J. G.; BRICKER, O. P. The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 56, n. 8, p. 3073-3092, 1992.

AITKEN, W. W. S. An occurrence of phlogopite and its transformation to vermiculite by weathering. **Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society**, London, v. 35, n. 269, p. 151-164, 1965.

ALEKSEYEV, V. A.; MEDVEDEVA, L. S.; PRISYAGINA, N. I.; MESHAKIN, S. S.; BALABIN, A. I. Change in the dissolution rates of alkali feldspars as a result of secondary mineral precipitation and approach to equilibrium. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 61, p. 1125-1142, 1997.

ALKATTAN, M.; OELKERS, E. H.; DANDURAND, J. L.; SCHOTT, J. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as function of pH from 1 to 3 and temperature from 25 to 80° C. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 151, n. 1/4, p. 199-214, 1998.

AMRHEIN, C.; SUAREZ, D. L. Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25° C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 56, p. 1815-1826, 1992.

ANBEEK, C. The dependence of dissolution rates on grains size for some fresh and weathered feldspars. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 56, p. 3957-3970, 1992.

ARNOLD, P. W. Potassium uptake by cation-exchange resins from soils and minerals. **Nature**, London, v. 182, n. 4649, p. 1594-1595, 1958.

BAILEY, S. W. (Ed.). **Micas**. Washington: Mineralogical Society of America, 1987. 583 p. (Review in *Mineralogy*, v.13).

BANFIELD, J. F.; EGGLETON, R. A. Transmission electron microscope study of biotite weathering. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 36, n. 1, p. 47-60, 1988.

BARSHAD, I. Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions, x-ray analyses, differential thermal curves, and water content. **American Mineralogist**, Washington, DC, v. 33, p. 655-678, 1948.

BARSHAD, I.; KISHK, F. M. Oxidation of ferrous iron in vermiculite and biotite alters fixation and replaceability of potassium. **Science**, Washington, DC, v. 162, p. 1401-1402, 1968.

BASSET, W. A. Role of hydroxyl orientation in mica alteration. **Geological Society of America Bulletin**, New York, v. 71, p. 449-456, 1960.

BERNER, R. A. Kinetics of weathering and diagenesis. In: LASAGA, A.; KIRKPATRICK, R. (Ed.). **Kinetics in geochemical processes**. Washington: Mineralogical Society of America, 1981. p. 211-260. (Reviews in Mineralogy, v. 8).

BERNER, R. A. Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. **American Journal of Science**, New Haven, v. 278, p. 1235-1252, 1978.

BERNER, R. A.; HOLDREN JR., G. R. Mechanism of feldspar weathering-II. Observations of feldspar from soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 43, p. 1173-1186, 1979.

BERNER, R. A.; HOLDREN JR., G. R.; SCHOTT, J. Surface layers on dissolving silicates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 49, p. 1657-1658, 1985.

BIBER, M. V.; AFONSO, M. S.; STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: IV. Inhibition of the dissolution of oxide minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 58, p. 1999-2010, 1994.

BISDOM, E. B. A.; STOOPS, G.; DELVIGNE, J.; CURMI, P.; ALTEMULLER, H. J. Micromorphology of weathering biotite and its secondary products. **Pedologie**, v. 32, n. 2, p. 225-252, 1982.

BLOOM, P. R.; ERICH, M. S. Effect of solution composition on the rate and mechanism of gibbsite dissolution in acid solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, n. 5, p. 1131-1136, 1987.

BLUM, A. E.; STILLINGS, L. L. Feldspar dissolution kinetics. In: WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. (Ed.). **Chemical weathering rates of silicate minerals**. Washington: Mineralogical Society of America, 1995. p. 291-346. (Review in Mineralogy, v. 31).

BLUM, A.; LASAGA, A. Role of surface speciation in low-temperature dissolution of minerals. **Nature**, London, v. 331, p. 431-433, 1988.

BLUM, A.; LASAGA, A. The role surface of speciation in the dissolution of albite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 55, p. 2193-2201, 1991.

- BRADY, P. V. Silicate surface chemistry elevated temperatures. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 56, p. 2941-12946, 1992.
- BRADY, P. V.; WALTHER, J. V. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25° C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 53, n. 11, p. 2823-2830, 1989.
- BROWN JR., G. E. Spectroscopic studies of chemisorption reaction mechanisms at oxide-water interfaces. In: HOCELLA JR., M. F.; WHITE, A. F. (Ed.). **Mineral-water interface geochemistry**. Washington: Mineralogical Society of America, 1990. p. 309-363. (Reviews in Mineralogy, v. 23).
- BRUNO, J.; STUMM, W.; WERSIN, P.; BRANDBERG, F. On the influence of carbonate in mineral dissolution. I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T = 25 °C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 56, p. 1139-1147, 1992.
- BUSENBERG, E.; CLEMENCY, C. V. The dissolution of feldspars at 25°C and 1 atm CO<sub>2</sub> partial pressure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 40, p. 41-49, 1976.
- CARROLL-WEBB, S. A.; WALTHER, J. V. A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution rates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 52, n. 11, p. 2609-2623, 1988.
- CARVALHO, I. G. **Fundamentos da geoquímica dos processos exógenos**. [Salvador]: [Universidade Federal da Bahia; Instituto de Geociências], 1995. 213 p.
- CASEY, W. H.; BANFIELD, J. F.; WESTRICH, H. R.; MACLAUGHLIN, L. What do dissolution experiments tell us about natural weathering? **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 105, n. 1/3, p. 1-15, 1993.
- CASEY, W. H.; BUNKER, B. The leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In: HOCELLA JR., M. F.; WHITE, A. (Ed.). **Mineral-water interface geochemistry**. Washington: Mineralogical Society of American, 1990. p. 397-426. (Reviews in Mineralogy, v. 13).
- CASEY, W. H.; SPOSITO, G. On the temperature dependence of mineral dissolution rates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 56, p. 3825-3830, 1992.

- CHOU, L.; WOLLAST, R. Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. **American Journal of Science**, New Haven, v. 285, n. 10, p. 963-993, 1985.
- CHOU, L.; WOLLAST, R. Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 48, p. 2205-2217, 1984.
- CLEMENCY, C. V.; LIN, F. C. Dissolution kinetics of phlogopite. II. Open system using an ion-exchange resin. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 29, p. 107-112, 1981.
- COLEMAN, N. T.; LEROUX, F. H.; CADY, J. G. Biotite-hydrobiotite- vermiculite in soils. **Nature**, London, v. 198, p. 409-410, 1963.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Rock forming minerals: Sheet Silicates**. London: Longman, 1962. v. 3, 270 p.
- DOVE, C. M. Kinetics and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments. In: WHITE, A. F.; BRANTLEY, S. L. (Ed.). **Chemical weathering rates of silicate minerals**. Washington: Mineralogical Society of America, 1995. p. 235-282. (Reviews in Mineralogy, v. 31).
- DREVER, J. I. The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 58, p. 2325-2332, 1994.
- DREVER, J. I. **The geochemistry of natural waters**. New Jersey: Prentice Hall, 1988. 202 p.
- FANNING, D. S.; KERAMIDAS, V. Z.; EL-DOSOKY, M. A. Micas. In: DIXON, J.; WEED, S. (Ed.). **Mineral in soil environments**. Wisconsin: Soil Science Society of America, 1989. p. 551-634.
- FAO. **Diretrizes de política agrária e desenvolvimento sustentável**. [S.l.], 1995. Final Reporter project UTF/BRA 036.
- FARMER, V. C.; WILSON, M. J. Experimental conversion of biotite to hydrobiotite. **Nature**, London, v. 226, p. 841-842, 1970.
- FROGNER, P.; SCHWEDA, P. Hornblende dissolution kinetics at 25° C. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 151, p. 169-179, 1998.
- GILKES, R. J.; YOUNG, R. C. Artificial weathering of oxidized biotite: IV. The Inhibitory effect of potassium on dissolution rate. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 38, n. 3, p. 529-532, 1974.

GILKES, R. J.; YOUNG, R. C.; QUIRK, J. P. Artificial weathering of oxidized biotite: I. Potassium removal by sodium chloride and sodium tetraphenylboron solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 37, n. 1, p. 25-28, 1973.

GILKES, R. J.; YOUNG, R. C.; QUIRK, J. P. The oxidation of octahedral iron in biotite. **Clay and Clays Minerals**, Boulder, v. 20, p. 303-315, 1972a.

GILKES, R. J.; YOUNG, R. C.; QUIRK, J. P. Oxidation of ferrous iron in biotite. **Nature**, London, v. 236, p. 89-91, 1972b.

GOLDICH, S. S. A study in rock weathering. **Journal of Geology**, Chicago, v. 46, p. 11-58, 1938.

HELGESON, H. C.; MURPHY, W. M.; AAGAARD, P. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 48, p. 2405-2432, 1984.

HERING, J.; STUMM, W. Oxidative and reductive dissolution of minerals. In: HOCELLA JR., M. F.; WHITE, A. F. (Ed.). **Mineral-water interface geochemistry**. Washington: Mineralogical Society of America, 1990. p. 17-80. (Reviews in Mineralogy, v. 23).

HOCELLA JR., M. F.; WHITE, A. F. (Ed.). **Mineral water interface geochemistry**. Washington: Mineralogical Society of America, 1990. 602 p. (Reviews in Mineralogy, v. 23).

HODA, S. N.; HOOD, W. C. Laboratory alteration of trioctahedral micas. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 20, n. 6, p. 343-358, 1972.

HODSON, M. E.; LANGAN, S. J.; MERIAU, S. Determination of mineral surface area in relation to the calculation of weathering rates. **Geoderma**, Amsterdam, v. 83, n. 1/2, p. 35-54, 1998.

HOLDREN, G. R.; BERNER, R. A. Mechanism of feldspar weathering. I. Experimental Studies. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 43, n. 8, p. 1161-1171, 1979.

HOLDREN, G. R.; SPEYER, P. M. PH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature. **American Journal of Science**, New Haven, v. 285, n. 10, p. 994-1026, 1985a.



HOLDREN, G. R.; SPEYER, P. M. Reaction rate-surfaces area relationships during the early stages of weathering. I. Initial observations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 49, n. 3, p. 675-681, 1985b.

HUANG, W. H.; KELLER, W. D. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: simulated first stage weathering of fresh mineral surfaces. **American Mineralogist**, Washington, DC, v. 55, p. 2076-2094, 1970.

JACKSON, M. L.; HSEUNG, Y.; COREY, R. B.; EVANS, E. J.; VANDEN HEUVEL, R. C. Weathering sequence of clay- size minerals in soils and sediments. 2. Chemical weathering of layer silicates. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v 16, n. 1, p. 3-6, 1952.

KALINOWSKI, B. E. **Dissolution kinetics and alteration products of micas and epidote in acidic solutions at room temperature**. 1997. 62 p. Doctoral (Thesis) - Stockholm University, Stockholm.

KALINOWSKI, B. E.; FAITH-ELL, C.; SCHWEDA, P. Dissolution kinetics and alteration of epidote in acidic solutions at 25 °C. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 151, p. 181-197, 1998.

KALINOWSKI, B. E.; SCHWEDA, P. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 60, p. 367-385, 1996.

KELLER, W. D. Native rocks and minerals as fertilizers. **Science Monthly**, v. 66, p. 122-130, 1948.

KRONBERG, B. I.; LEONARDOS, O. H.; FYFE, W. S.; MATTOSO, S. Q.; SANTOS, A. M. Alguns dados geoquímicos sobre solos no Brasil. Uso Potencial do pó de pedraira como fonte de nutrientes críticos em solos altamente lixiviados - com atenção à geoquímica de alguns solos da Amazônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29., 1976, Ouro Preto. **Anais...** Ouro Preto: Sociedade Brasileira de Geologia, 1976. p. 147-169.

KUWAHARA, Y.; AOKI, Y. Dissolution process of phlogopite in acid solutions. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 43, p. 39-50, 1995.

LASAGA, A. C. Atomic treatment of mineral-water surface reactions. In: HOCHHELLA JR., M. F.; WHITE, A. F. (Ed.). **Mineral-water interface geochemistry**. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1990. p. 17-80. (Reviews in Mineralogy, v. 23).

LASAGA, A. C. The kinetic treatment of geochemical cycles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 44, p. 815-828, 1980.

LASAGA, A. C. Rate laws of chemical reactions. In: LASAGA, A.; KIRKPATRICK, R. (Ed.). **Kinetics in geochemical processes**. Washington: Mineralogical Society of America, 1981a. p. 135-170. (Reviews in Mineralogy, v. 8).

LASAGA, A. C. Transition state theory. In: LASAGA, A.; KIRKPATRICK, R. (Ed.). **Kinetics in geochemical processes**. Washington: Mineralogical Society of America, 1981b. p. 1-68. (Reviews in Mineralogy, v. 8).

LASAGA, A. C.; BLUM, A. E. Surfaces chemistry, etch pits and mineral-water reactions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 50, p. 2363-2379, 1986.

LASAGA, A. C.; SOLER, J. M.; BURCH, T. E.; NAGY, K. L. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 58, p. 2361-2386, 1994.

LEONARDOS, O. H.; FYFE, W. S.; KROMBERG, B. I. The use of ground rocks in laterite systems: an improvement to the use of conventional soluble fertilizers? **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 60, p. 361-370, 1987.

LEONARDOS, O. H.; THEODORO, S. H.; ASSAD, M. L. Remineralization for sustainable agriculture: A tropical perspective from a Brazilian viewpoint. **Nutrient Cycling in Agrosystems**, v. 56, p. 3-9, 2000.

LEONARDOS, O. H.; THEODORO, S. H. Fertilizing tropical soils for sustainable development. In: WORKSHOP ON TROPICAL SOILS. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 1999. p. 143-153.

LIERMANN, L. J.; KALINOWSKI, B. E.; BRANTLEY, S. L.; FERRY, J. G. Role of bacterial siderophores in dissolution of hornblende. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 64, p. 587-602, 2000.

LIN, F. C.; CLEMENCY, C. V. Dissolution kinetics of phlogopite. Closed system. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 29, p. 101-106, 1981a.

LIN, F. C.; CLEMENCY, C. V. The kinetics of dissolution of muscovites at 25 °C and 1 atm CO<sub>2</sub> partial pressure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 45, p. 571-576, 1981b.

LOUGHNAN, F. C. **Chemical weathering of the silicate minerals**. New York: Elsevier, 1969. 146 p.

MACINNIS, I. N.; BRANTLEY, S. L. Development of etch pit size distributions on dissolving minerals. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 105, p. 31-49, 1993.

MALMSTRÖM, M.; BANWART, S. Biotite dissolution at 25 °C: The pH dependence rate and stoichiometry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 61, p. 2779-2799, 1997.

MCDOWELL, L. L.; MARSHALL, C. E. Ionic properties of mica surfaces. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 93, p. 547-551, 1962.

MELFI, A.; CERRI, C. C.; FRITSCH, E.; FORMOSO, M. L. L. Tropical soils: genesis, distribution and degradation of lateritic pedological systems. In: WORKSHOP ON TROPICAL SOILS. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 1999. p. 9-30.

MUGGLER, C. C.; BUURMAN, P. Micromorphological aspects of polygenetic soils developed on phyllitic rocks in Minas Gerais, Brazil. In: INTERNATIONAL WORKING MEETING ON SOIL MICROMORPHOLOGY, 10., 1996, Moscow. **Proceedings...** Moscow: [s.n.], 1996. p. 129-138.

NANZYO, M.; NAKAMARO, Y.; YAMAZAKI, S. -I.; SAMONTE, H. P. Effect of reducing conditions on the weathering of Fe<sup>+++</sup>- rich biotite in the New Lahar deposit from Mt. Pinatubo, Philippines. **Soil Science**, Philadelphia, v. 164, n. 3, p. 206-214, 1999.

NEWMAN, A. C. D. Cation exchange properties of micas. I. The reation between mica composition and potassium exchange in solutions of different pH. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 20, n. 2, p. 357-373, 1969.

NEWMAN, A. C. D.; BROWN, G. Chemical changes during the alteration of micas. **Clay Minerals**, London, v. 6, p. 297-309, 1966.

NEWMAN, A. C. D.; BROWN, G. Delayed exchange of potassium from some edges of mica flakes. **Nature**, London, v. 233, p. 175-176, 1969.

OXBURGH, R.; DREVER, J. L.; SUN, Y. T. Mechanism of plagioclase dissolution in acid solutions at 25° C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 58, p. 6661-669, 1994.

PARKS, G. A. Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: an introduction. In: HOCELLA JR., M. F.; WHITE, A. F. (Ed.). **Mineral-water interface geochemistry** Washington: Mineralogical Society of America, 1990. p. 133-175. (Reviews in Mineralogy, v. 23).

PERROTT, K. W. Effects of pH and aluminosilicate composition on K-Mg exchange selectivity of amorphous aluminosilicates. **Geoderma**, Amsterdam, v. 26, p. 311-322, 1981.

PETIT, J. -C.; DRAN, J. -C.; PACCAGNELLA, A.; DELLA MEA, G. Structural dependence of crystalline silicate hydration during aqueous dissolution. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 93, n. 2, p. 292-298, 1989.

RICH, C. I.; BLACK, W. R. Potassium exchange as affected by cation size, pH, and mineral structure. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 97, p. 384-390, 1964.

SCHINDLER, P. W. Co-adsorption of metal ions and organic ligands: formation of ternary surface complexes. In: HOCELLA JR., M. F.; WHITE, A. F. (Ed). **Mineral-water interface geochemistry**. Washington: Mineralogical Society of America, 1990. p. 281-307. (Reviews in Mineralogy, v. 23).

SCHNITZER, M.; KODAMA, H. The dissolution of micas by fulvic acid. **Geoderma**, Amsterdam, v. 15, p. 381-391, 1976.

SCHWEDA, P.; KALINOWSKI, B. Dissolution rates and alteration of muscovite, phlogopite and biotite at pH 1 to 4 and room temperature. In: GOLDSCHMIDT CONFERENCE. Edinburgh: [s.n.], 1994. p. 817-818.

SCOTT, A. D.; EDWARDS, A. P.; BREMNER, J. M. Removal of fixed ammonium from clay minerals by cation exchange resins. **Nature**, London, v. 185, p. 792, 1960.

SERRATOSA, J. M.; BRADLEY, W. F. Determination of the orientation of OH bond axes in layer silicates by infrared absorption. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, DC, v. 62, n. 10, p. 1164-1167, 1958.

SKOGLEY, E. O.; DOBERMANN, A. Synthetic ion-exchange resins: soil and environmental studies. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n.1, p. 13-24, 1996.

SPARKS, D. L. **Kinetics of soil chemical processes**. London: Academic Press, 1989. 210 p.

SPOSITO, G. Molecular models of ion adsorption on mineral surfaces. In: HOCELLA JR. M. F.; WHITE, A. F. (Ed.). **Mineral-water interface geochemistry**. Washington: Mineralogical Society of America, 1990. p. 261-270. (Reviews in Mineralogy, v. 23).

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1984. 231 p.

STILLINGS, L. L.; BRANTLEY, S. L. Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect at cations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 59, p. 1483-1496, 1995.

STUMM, W. (Ed.). **Aquatic surface chemistry**: Chemical processes at the particle-water interface. New York: Wiley Interscience, 1987. 520 p.

STUMM, W.; FURRER, G. The dissolution of oxides and aluminum silicates; examples of surface-coordinations-controlled kinetics. In: STUMM, W. (Ed.). **Aquatic surface chemistry**: Chemical processes at the particle-water interface. New York: Wiley Interscience, 1987. p. 197-219.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1981. 780 p.

SWOBODA-COLBERG, N. G.; DREVER, J. I. Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 105, p. 51-60, 1993.

TARZI, J. G.; PROTZ, P. Increased selectivity of naturally weathering biotites for potassium. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 188-191, 1979.

TAYLOR, A. S.; BLUM, J. D.; LASAGA, A. C.; MANCINNIS, I. N. Kinetics of dissolution and Sr release during biotite and phlogopite weathering. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 64, p. 1191-1208, 2000.

TURPAULT, M. P.; TROTIGNON, L. The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO<sub>3</sub> at 24°C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 58, p. 2761-2775, 1994.

VAN DER MAREL, H. W.; BEUTELSPACHER. **Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admistures**. Amsterdam: Elsevier, 1976. 396 p.

VAUGHAN, D. J.; PATTRICK, R. A. D. (Ed.). **Mineral surfaces**. London: Chapman & Hall, 1995. 370 p.

VEDDER, W. Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. **American Mineralogist**, Washington, DC, v. 49, n. 5/6, p. 736-768, 1964.

VELBEL, M. A. Geochemical mass balances and weathering rates in forested watersheds of southern Blue Ridge. **American Journal of Science**, New Haven, v. 285, n. 10, p. 904-930, 1985.

WHITE, A F.; BLUM, A E.; BULLEN, T. D.; VIVIT, D. V.; SCHULZ, M.; FITZPATRICK, J. The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 58, p. 2761-2775, 1999.

WHITE, W. M. Geochemistry. Disponível em: <[www. geo.cornell.edu/geology/classes/chapters.html](http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/chapters.html)>. Acesso em: set. 1999.

WIELAND, E.; STUMM, W. Dissolution kinetics of kaolinite in acid solutions at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 56, p. 635-648, 1992.

WIELAND, E.; WEHRLI, B.; STUMM, W. The coordination chemistry of weathering. III. A generalization on the dissolution rates of minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 52, p. 1969-1981, 1988.

WOGELIUS, R. A.; WALTHER, J. V. Olivine dissolution at 25°C: Effects of pH, CO<sub>2</sub>, and organic acids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 63, p. 3277-3291, 1991.

WOLLAST, R. Kinetics of alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 31, p. 3113-3121, 1967.

WOLLAST, R.; CHOU, L. Surface reactions during the early stages of weathering of albite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 56, p. 3113-3121, 1992.

ZYSSET, M.; SCHINDLER, P. W. The proton promoted dissolution kinetics of k-montmorillonite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 60, p. 921-931, 1996.

## Mica Weathering Review

---

**Abstract** – *The micas are rock forming mineral of the phyllosilicates group. The weathering of these minerals is fundamental in the understanding of potassium, silicon and magnesium liberation processes to the soil. The existent studies shown that the main factors that control the micas weathering are the pH of the solutions, the temperature, the size of the particles and the superficial area. The micas weathering is incongruous, in other words, always new minerals are formed as dissolution products, as vermiculite, kaolinite and goethite. These products can precipitate in the surface of the mica, especially the iron oxides of iron, and they impede the contact with its surface, reducing the dissolution kinetics. The structure of the micas is also a decisive factor in the dissolution kinetics. The dissolution kinetics presents the following decreasing order: phlogopite, biotite, and muscovite.*

*Index terms: mineral dissolution, weathering, micas, experimental models.*