

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

Manual de Métodos de Análise de Solo

3ª edição revista e ampliada

*Paulo César Teixeira
Guilherme Kangussu Donagemma
Ademir Fontana
Wenceslau Geraldes Teixeira*
Editores Técnicos

Embrapa
Brasília, DF
2017

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Solos

Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024. Jardim Botânico

CEP: 22460-000 - Rio de Janeiro, RJ

Fone: + 55 (21) 2179-4500

Fax: + 55 (21) 2179-5291

<https://www.embrapa.br>

<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

Unidade responsável pelo conteúdo e edição

Embrapa Solos

Comitê de Publicações da Embrapa Solos

Presidente: *José Carlos Polidoro*

Secretária-Executiva: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Membros: *Ademar Barros da Silva, Adriana Vieira de C. de Moraes, Alba Leonor da Silva Martins, Enyomara Lourenço Silva, Evaldo de Paiva Lima, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Luciana Sampaio de Araujo, Maria Regina Laforet, Maurício Rizzato Coelho, Moema de Almeida Batista, Wenceslau Gerales Teixeira*

Supervisão editorial: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Normalização bibliográfica: *Luciana Sampaio de Araujo*

Editoração eletrônica: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Capa: *Eduardo Guedes de Godoy*

Revisão de texto: *André Luiz da Silva Lopes e
Marcos Antônio Nakayama*

3ª edição

Publicação digitalizada (2017)

Todos os direitos reservados.

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Solos

Manual de métodos de análise de solo / Paulo César Teixeira ... [et al.], editores técnicos. – 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2017.

574 p. : il. color.

ISBN 978-85-7035-771-7

1. Análise do solo. 2. Física do solo. 3. Química do solo. 4. Matéria orgânica. 5. Mineralogia. I. Teixeira, Paulo César. II. Donagemma, Guilherme Kangussu. III. Fontana, Ademir. IV. Teixeira, Wenceslau Gerales. V. Embrapa Solos.

CDD 631.40202

— Capítulo 3 —

ANÁLISE MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES ARGILA E SILTE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Sebastião Barreiros Calderano

Mariza Nascimento Duarte (*in memoriam*)

Gilson Gregoris

3.1 Introdução

Utilizada desde a década de 1930 para identificação e determinação da estrutura de substâncias cristalinas, quer sejam orgânicas ou inorgânicas, naturais ou sintéticas, a difratometria de raios-X (DRX) é essencial para a caracterização mineralógica dos argilominerais e de outros constituintes cristalinos presentes nas frações granulométricas mais finas dos solos, como silte e argila.

É considerada como a principal técnica para a identificação de minerais nessas dimensões e se tornou indispensável para estudos em mineralogia de solos. Além da identificação dos constituintes cristalinos das frações argila e silte, que é o objetivo principal da metodologia aqui apresentada, a DRX pode ser usada também para avaliação do grau de cristalinidade e tamanho do cristal, assim como para estimativas do grau de substituição isomórfica, e mesmo para fins de quantificação dos minerais presentes na amostra.

O termo argilomineral é atribuído especificamente aos aluminossilicatos hidratados planares do grupo dos filossilicatos. Engloba os seguintes grupos de minerais: caulinita, micas, vermiculitas, esmectitas e cloritas, além de minerais interestratificados constituídos por tipos pertencentes a grupos diferentes, por exemplo: mica-vermiculita, mica-esmectita, clorita-esmectita etc. De ocorrência menos comum em solos, podem ser citados também os grupos do talco-pirofilita e da sepiolita-palygorskita. Além dos argilominerais, as frações finas do solo são constituídas também por óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e titânio, muito comuns na fração argila e com grande importância no comportamento dos solos, além de ocorrência menor de quartzo e feldspato, entre outros.

3.2 Princípio

A análise mineralógica por DRX tem como base a natureza regular das redes cristalinas dos minerais, conjugada com a propriedade dos raios-X de se difratarem em fase, sem alteração do comprimento de onda, após incidirem sobre os planos cristalinos conforme um ângulo específico.

A partir da variação angular da incidência de um feixe de raios-X proveniente de uma fonte de radiação, as reflexões produzidas pelo arranjo dos átomos nos planos cristalinos dos minerais são captadas em um detector e representadas em um gráfico – o difratograma de raios-X – que relaciona a intensidade da difração dos raios emitidos com o ângulo de incidência da radiação; e apresenta um padrão específico para cada espécie mineral, como um registro de sua identidade. É possível, portanto, identificar os constituintes cristalinos presentes em uma determinada mistura de materiais, pela comparação dos reflexos (ou picos) expressos no difratograma de raios-X a ela correspondente com os padrões de difração dos diferentes minerais.

As análises são executadas nas frações argila ($< 0,002$ mm) e silte ($0,002$ mm - $0,050$ mm). Materiais de granulometria mais

grossa, devido à possibilidade de individualização dos grãos e observação visual com o auxílio de lentes de aumento, são em geral analisados por meios óticos e petrográficos, conforme descrito no capítulo anterior, mas podem também ser analisados por DRX, após serem moídos e passados por peneira de 0,053 mm.

A amostra, em estado pastoso ou em suspensão, é colocada em uma lâmina de vidro de superfície plana, sob a forma de uma fina película e submetida à irradiação por raios-X em uma faixa ampla de ângulos de incidência (intervalo de 2 ° a 45 °, por exemplo). A intensidade de difração dos raios emitidos, determinada pelos diversos planos cristalinos dos minerais, é representada em um difratograma.

3.3 Material e Equipamentos

- Porta-amostra de alumínio, para amostra não orientada.
- Porta-amostra tipo janela (lâmina de vidro com cavidade rasa).
- Lâminas de vidro de superfície plana.

Obs.: as dimensões das lâminas dependem do equipamento para o qual se destinam. No difratômetro Miniflex, o tamanho padrão é de 50 mm x 30 mm em vidro com espessura de 2,0 mm. As lâminas de vidro que são aquecidas a 550 °C se deformam muito e não devem ser reaproveitadas para outra amostra. Para tratamentos específicos, em que a temperatura de aquecimento exceda 550 °C, é necessário utilizar outro tipo de material, como lâminas de porcelana.

- Espátula pequena.
- Almofariz (gral) de ágata.
- Fita mágica (fita adesiva branca transparente, que não deixa resíduos após ser removida).

- Lápis-tinta para identificação das amostras, ou canetas cuja tinta permaneça legível após aquecimento à temperatura de 550 °C.
- Vidros de relógio nas dimensões de 50 mm, 120 mm e 180 mm (este último acondiciona até oito lâminas de 50 mm x 30 mm).
- Termômetros com faixa de medição para até 150 °C.
- Moinho vibratório de bancada.
- Forno mufla.
- Dessecador com bomba de vácuo acoplada.
- Ultrassom de ponta.
- Centrífuga de alta rotação.
- Difratômetro de raios-X, com computador acoplado.
- Banho-maria.
- Placa aquecedora.
- Balança com precisão de 0,001 g.
- Desumidificadores para o ambiente.

3.4 Reagentes e Soluções

- **Solução de KCl 1 mol L⁻¹** – pesar 74,5 g de KCl e dissolver em balão volumétrico de 1 L com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água. Homogeneizar.
- **Solução de MgCl₂ 1 mol L⁻¹** – pesar 95,21 g de MgCl₂ e dissolver em balão volumétrico de 1 L com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água. Homogeneizar.
- **Solução de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹** – dissolver 88,23 g de citrato de sódio dihidratado (C₆H₅O₇Na₃·2H₂O) em balão

volumétrico de 1 L com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água. Homogeneizar.

- ***Solução de bicarbonato de sódio 1 mol L⁻¹*** – dissolver 84,01 g de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) em balão volumétrico de 1 L com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água. Homogeneizar.
- ***Ditionito de sódio em pó, de qualidade garantida.***
- ***Etileno glicol.***
- ***Peróxido de hidrogênio.***

3.5 Procedimento

3.5.1 Obtenção das frações finas

- Separar as frações argila (< 0,002 mm) ou silte (0,002 mm - 0,05 mm) conforme descrito no Capítulo 1 (“Separação das Frações Granulométricas do Solo para Análises Mineralógicas”).

Obs.: para análises mais pormenorizadas, pode ser conveniente o fracionamento da fração argila em argila grossa e argila fina, usando-se o método da centrifuga, conforme descrito em Jackson (1985).

3.5.2 Preparação da amostra

O procedimento descrito a seguir destina-se preferencialmente à fração argila, uma vez que a preparação da fração silte é mais simples, requerendo, na maioria dos casos, apenas desagregação com auxílio de uma espátula.

- Pulverizar a amostra de argila (1 g a 2 g) em gral de ágata ou em moinho e passá-la integralmente por peneira com 0,053 mm de abertura de malha.
- Colocar a amostra em tubo de centrífuga de 50 mL, adicionar 40 mL de água destilada e submetê-la a um ciclo de 3 minutos no ultrassom de ponta (Figura 1a, b).
- Proceder a centrifugação em alta rotação e posterior descarte do sobrenadante límpido.

Obs.: para confecção da lâmina, é necessário que a amostra de argila esteja hidratada de modo a se obter uma pasta homogênea, o que nem sempre é conseguido somente com a pulverização no almofariz de ágata e posterior umedecimento. O uso do ultrassom de ponta resulta em grande melhoria em todo o processo de análise, seja na confecção da lâmina, seja nas etapas posteriores, como no tratamento para saturação com cátions.

3.5.3 Montagem das lâminas

A disposição da amostra para leitura no difratômetro de raios-X é realizada em montagem orientada, preferencialmente para a fração argila, visando intensificar as reflexões dos planos cristalinos característicos dos argilominerais (filossilicatos), ou em montagem em pó, para melhor identificação de constituintes não planares e caracterizações mineralógicas específicas.

3.5.3.1 Montagem orientada

- Preparar lâmina de vidro, de superfície lisa, aplicando-se fita adesiva transparente especial (fita mágica) em uma das extremidades e na porção média da lâmina, delimitando a área útil a ser irradiada, conforme padrão do equipamento (Figura 2a).

Obs.: além de limitar a área da lâmina que receberá a amostra, evitando-se excesso de material (Figura 2b), a montagem com a fita adesiva tem o objetivo de padronizar a espessura da película de argila sobre a lâmina de vidro (evitar o uso de fita adesiva comum, por deixar resíduos).

- Com o auxílio de uma espátula, colocar um pouco da amostra em estado pastoso sobre a lâmina e promover a orientação do material, deslizando outra lâmina de vidro sobre a pasta, sempre no mesmo sentido (método do esfregão).

Obs.: caso se disponha apenas de pequena quantidade de amostra, preparar uma suspensão do material em água destilada e gotejar essa suspensão sobre a lâmina com o auxílio de uma pipeta (método do gotejamento), procedimento que pode também ser utilizado para montagem de lâminas da fração silte (cuja orientação por esfregão é, em geral, muito difícil). No entanto, nem sempre o simples gotejamento da suspensão sobre a lâmina resulta em boa orientação dos minerais planares. Uma melhor orientação é, em geral, obtida com o método do esfregão.

- Retirar a fita adesiva (Figura 2c) e deixar secar à temperatura ambiente sob a proteção de um vidro de relógio, para evitar a secagem rápida e a formação de trincas, e também o ressecamento excessivo da amostra.
- Levar a lâmina ao difratômetro, para leitura.

Obs.: a preparação da lâmina influencia tanto a qualidade do difratograma a ser obtido como os próprios resultados da análise. O excesso de material pode prejudicar a expressão dos reflexos dos constituintes minoritários e provocar considerável variação de intensidade dos reflexos dos componentes predominantes. Assim, a utilização de fita adesiva constitui um procedimento criativo para melhoria do processo, possibilitando a obtenção de lâminas com espessura semelhante e com excelente padrão de qualidade (Calderano et al., 2009).

3.5.3.2 Montagem não orientada

- Preencher a cavidade da lâmina de vidro, ou o recipiente de alumínio, com a amostra em pó (Figura 3a, b), sem exercer pressão (para evitar orientação do material). O porta-amostras de alumínio para análise automatizada (Figura 3b), disponível em equipamentos mais modernos, permite que a análise seja executada com rotação, o que diminui o efeito de uma possível orientação, sendo recomendado para fins de quantificação dos constituintes.
- Levar ao difratômetro para leitura.

3.5.4 Tratamentos adicionais

Além de melhorar a expressão dos reflexos de alguns constituintes presentes em pequena proporção, tratamentos adicionais podem ser necessários para identificação de certos minerais, como é o caso específico dos argilominerais de estrutura 2:1, cuja presença é indicada pela ocorrência de reflexos (ou bandas) na região de baixos ângulos ($< 9^\circ 2\theta$) no difratograma da amostra não tratada. Para esses casos, são aplicados tratamentos sequenciais que incluem: a eliminação da matéria orgânica (dispensável no caso de amostras com menos de 1% de carbono); desferrificação com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB); saturação com magnésio e solvatação com etilenoglicol; e saturação com potássio, seguida de aquecimento a diferentes temperaturas, conforme descrito a seguir.

3.5.4.1 Oxidação da matéria orgânica

- Pesar aproximadamente 2 g de argila e transferir para bquer de 250 mL.

- Umedecer a amostra com água destilada e adicionar 1 mL ou mais, se necessário, de H_2O_2 (concentração equivalente a 30 volumes), deixando em repouso por 2 horas.
- Colocar o béquer em placa aquecedora ou em banho-maria, sob fervura branda, com temperatura controlada a no máximo 80 °C. No caso de excessiva efervescência, resfriar a solução com água.
- Adicionar H_2O_2 gradativamente, até que a decomposição da matéria orgânica seja completada, o que é evidenciado pelo fim da efervescência.
- Deixar o béquer na placa aquecedora ou em banho-maria em fervura branda por mais 1 hora, aproximadamente, para eliminar o H_2O_2 .
- Acrescentar água destilada e centrifugar, descartando o sobrenadante límpido.

Obs.: evitar número acima de seis amostras para maior controle sobre todas as etapas.

3.5.4.2 Desferrificação da amostra

A desferrificação da amostra é realizada após a remoção da matéria orgânica ou em amostra não tratada, pelo método do DCB, conforme Mehra e Jackson (1960). Embora não exclusivo, esse tratamento é, em geral, restrito à fração argila e raramente aplicado ao silte.

- Colocar a amostra de argila (2 g) em tubo de centrífuga de 100 mL e adicionar 40 mL de solução de citrato de sódio dihidratado 0,3 mol L^{-1} e 5 mL de solução de bicarbonato de sódio 1 mol L^{-1} .
- Aquecer em banho-maria (em capela) à temperatura entre 75 °C e 80 °C (evitar que a temperatura ultrapasse 80 °C).

- Adicionar 1 g de ditionito de sódio em pó, agitando levemente por cerca de 1 minuto, seguido de 5 minutos de repouso (repetir essa operação por mais duas vezes).

Obs.: quando a amostra adquire cores de tons neutros (cinza, cinza-claro a branco), a desferrificação está concluída (Figura 4). Para algumas amostras a adição de apenas 1 g de ditionito de sódio é suficiente, outras podem requerer mais de três.

- Deixar esfriar na capela.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante em recipiente próprio para descarte de material tóxico.
- Adicionar água destilada, centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Repetir a operação de lavagem por mais duas vezes.
- Separar parte dessa amostra e preparar lâmina conforme item 3.5.3.1.

Obs.: para fins específicos, como quantificação ou avaliação de parâmetros cristalográficos, por exemplo, pode ser necessária preparação da lâmina em montagem não orientada.

- Levar ao difratômetro para leitura.
- Dividir o restante da amostra desferrificada em duas partes, para saturação com Mg^{2+} e com K^+ , separadamente.

3.5.4.3 *Saturação com magnésio*

- Colocar a amostra desferrificada em tubo de centrífuga de 50 mL ou 100 mL.
- Adicionar 10 mL de solução de $MgCl_2$ 1 mol L^{-1} e agitar.
- Deixar em repouso por 12 horas.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.

- Adicionar 10 mL de solução de MgCl_2 1 mol L^{-1} , deixando em repouso por pelo menos 10 minutos.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Adicionar água destilada, para lavagem.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Repetir a operação de lavagem por mais duas vezes.
- Confeccionar lâmina para análise, conforme item 3.5.3.1.
- Deixar secar à temperatura ambiente, sob a proteção de um vidro de relógio.
- Levar a lâmina com amostra Mg-saturada ao difratômetro para leitura, e posteriormente proceder à solvatação com etilenoglicol.

3.5.4.4 Solvatação com etileno glicol a frio

- Colocar o etilenoglicol em recipiente adequado (placa de petri ou cápsula de porcelana) no fundo de um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo (Figura 5).
- Colocar a lâmina com amostra Mg-saturada sobre a placa de porcelana perfurada do dessecador.
- Tampar o dessecador e ligar a bomba de vácuo por duas horas para retirada do ar e saturação de seu interior com etilenoglicol.
- Fechar a válvula do dessecador, desligar a bomba de vácuo e deixar a lâmina nessa atmosfera saturada por cerca de 15 horas.
- Abrir a válvula do dessecador e retirar a lâmina.
- Levar a lâmina ao difratômetro para leitura.

Obs.: sugere-se realizar o procedimento de solvatação com etilenoglicol ao final do dia, de modo a utilizar o período

noturno para permanência das lâminas sob a atmosfera saturada.

3.5.4.5 *Saturação com potássio e aquecimento*

- Colocar a amostra desferrificada em tubo de centrífuga de 50 mL ou 100 mL.
- Adicionar 10 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹ e agitar.
- Deixar em repouso por 12 horas.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Adicionar 10 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹, deixando em repouso por 10 minutos.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Adicionar água destilada, para lavagem.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Repetir a operação de lavagem por mais duas vezes.
- Confeccionar lâmina para análise, conforme item 3.5.3.1.
- Deixar secar à temperatura ambiente, sob a proteção de um vidro de relógio.
- Levar a lâmina com amostra K-saturada ao difratômetro para leitura, e posteriormente proceder a tratamento térmico.
- Em forno mufla, submeter a lâmina contendo amostra K-saturada a aquecimento em etapas sucessivas, nas temperaturas de 110 °C, 350 °C e 550 °C, por um período de 2 horas.
- Após cada etapa de aquecimento, deixar a lâmina resfriar no interior da própria mufla e levar ao difratômetro para leitura.

Obs.: após aquecimento a 110 °C, o resfriamento é rápido, sendo possível a retirada das lâminas pouco tempo depois de

desligar a mufla (± 30 min), para execução da leitura ao difratômetro. Para as demais temperaturas (350 °C e 550 °C), sugere-se realizar o aquecimento ao final da tarde, com a retirada das lâminas no dia seguinte. Em qualquer etapa do processo, as lâminas devem ser mantidas sob a proteção de um vidro de relógio após serem retiradas da mufla.

3.5.5 Condições de irradiação e obtenção dos difratogramas

Para obtenção dos difratogramas, a varredura das lâminas é realizada sob uma energia de irradiação de 30 kV e 15 mA, condições fixas do equipamento em uso na Embrapa Solos (modelo Miniflex Rigaku, equipado com tubo de cobre e monocromador de grafite; Figura 6), com passo de 0,050 ° por segundo, que pode ser ajustado conforme os objetivos da análise.

O intervalo de varredura em geral vai de 2 ° a 45 ° (2 θ). Este intervalo é adotado, pois abrange os principais reflexos diagnósticos dos argilominerais e de outros constituintes comumente encontrados em solos. Para alguns casos específicos, leituras com intervalo até 80 ° 2 θ podem ser necessárias.

3.6 Interpretação

Os difratogramas de raios-X (Figura 7) apresentam picos ou reflexos que correspondem às dimensões características dos espaçamentos basais de cada mineral. Esses espaçamentos (valor d) são obtidos por meio da conversão, com base na lei de Bragg, do valor em graus 2 θ (escala horizontal do difratograma) pela equação abaixo:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Em que:

n – número inteiro referente à ordem de difração ou reflexão.

λ – comprimento de onda da radiação incidente, que depende do anodo utilizado no equipamento, em nm (Obs.: 0,15418 nm para o cobre).

d – distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina do mineral, em nm.

θ – ângulo de incidência dos raios-X.

Os espaçamentos basais relativos aos picos nos difratogramas podem ser obtidos também em tabelas de conversão, disponíveis em livros texto sobre o assunto, como Brindley e Brown (1984), para diferentes comprimentos de onda da radiação (tubos de Cobre, Cobalto ou Ferro), em geral expressos em Angstroms (1 nm = 10 Å). Em difratômetros automatizados, a conversão é feita automaticamente para nanômetros.

A identificação dos minerais é feita pela comparação dos valores de d , referentes aos reflexos (picos) no difratograma, com as fichas de dados de difração para cada mineral, conforme padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), constante em Berry (1974).

No entanto, devido às imperfeições e variações dos minerais, no que se refere à pureza e cristalinidade, e à íntima associação entre eles no ambiente pedogenético, nem sempre é possível a comparação direta dos resultados com os padrões do JCPDS (obtidos para minerais isolados e bem cristalizados), sendo necessários investigações e tratamentos complementares, como os referidos acima, para subsidiar a identificação dos minerais. Usam-se, também, para interpretação dos resultados, os critérios e tabelas de Barnishel e Bertsch (1989), Brindley e Brown (1984), Dixon e Weed (1989), Fontes (1990), Kämpf et al. (1995), Moore e Reynolds Junior (1997) e Thorez (1976).

Na apresentação dos resultados, os nomes dos minerais são grafados conforme Branco (1987).

Exemplos de interpretação e informações específicas sobre a mineralogia de solos brasileiros podem ser encontrados em Kämpf e Curi (2003) e em Resende et al. (2005). Aspectos sobre

interpretação com enfoque amplo em argilominerais interestratificados, provenientes de ambientes sedimentares, bem como sobre a preparação de amostras, tratamentos químicos e sua possível interferência em alguns dos argilominerais, podem ser obtidos em Alves (1990), Hughes et al. (1994) e Fiore et al. (2010).

3.7 Observações

Para os minerais planares, a expressão dos reflexos no difratograma é favorecida pela orientação da amostra sobre a lâmina de vidro, de modo que as partículas desses minerais fiquem paralelas umas às outras, intensificando, assim, os picos ou os reflexos característicos de cada um deles. Essa orientação pode ser obtida por sedimentação do material em suspensão (método do gotejamento) ou pela fricção do material em estado pastoso entre duas lâminas de vidro (método do esfregaço).

Com relação às amostras em suspensão, nem sempre o simples gotejamento da suspensão sobre a lâmina favorece uma boa orientação dos minerais planares. Uma melhor orientação é, em geral, obtida com o método do esfregaço.

A identificação dos argilominerais requer tratamentos químicos e térmicos específicos, como os descritos no item 3.5.4, avaliando-se a mudança dos padrões dos difratogramas a cada etapa da análise.

3.8 Referências

ALVES, D. B. **Influência dos tratamentos de dispersão de amostra na análise dos argilominerais por difração de raios-X. Aplicação nos folhelhos cretáceos do flanco noroeste da bacia da foz do Amazonas**. 1990. 437 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BARNISHEL, R. I.; BERTSH, P. M. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.).

Minerals in soil environments. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. cap. 15, p. 729-788.

BERRY, L. G. (Ed.). **Joint Committee on Powder Diffraction**

Standards-JCPDS: selected powder diffraction data for minerals. Philadelphia: [s.n], 1974. 833 p.

BRANCO, P. de M. **Dicionário de mineralogia**. 3. ed. Porto Alegre: Sagra, 1987. 362 p.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1984. 495 p.

CALDERANO, S. B.; DUARTE, M. N.; GREGORIS, G. **Análise mineralógica das frações finas do solo por difratometria de raios-X: revisão e atualização da metodologia e critérios usados na Embrapa Solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 2009. 9 p. (Embrapa Solos. Comunicado técnico, 53).

CLAESSEN, M. E. C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. 1244 p.

IORE, S.; CUADROS, J.; HUERTAS, F. J. (Ed.). **Interstratified clay minerals: origin, characterization and geochemical significance**. Bari: Digilabs, 2010. 175 p. (AIPEA educational series, n. 1).

FONTES, M. P. F. Vermiculita ou esmectita com hidróxi nas entrecamadas: proposição de nomenclatura. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 15, n. 1, p. 24-28, 1990.

HUGHES, R. E.; MOORE, D. M.; GLASS, H. D. Qualitative and quantitative analysis of clay minerals in soils. In: AMONETTE, J. E.; ZELAZNY, L. W. (Ed.). **Quantitative methods in soil mineralogy**. Madison: Soil Science Society of America, 1994. p. 330-359.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: advanced course. 2nd ed. Madison: University of Wisconsin, 1985. 894 p.

KÄMPF, N.; AZEVEDO, A. C.; COSTA JUNIOR, M. I. Estrutura básica de argilomineral 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas em Latossolo Bruno do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, n. 2, p. 185-190, 1995.

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M. de; LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3. p. 1-54.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7., 1958, Washington, DC. **Clays and clay minerals: proceedings...** London: Pergamon Press, 1960. p. 317-327.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JUNIOR, R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 378 p.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. de. **Mineralogia de solos brasileiros**: interpretações e aplicações. Lavras: UFLA, 2005. 192 p.

THOREZ, J. **Practical identification of clay minerals**. Liege: Liège State University, 1976. 90 p.

3.9 Anexos

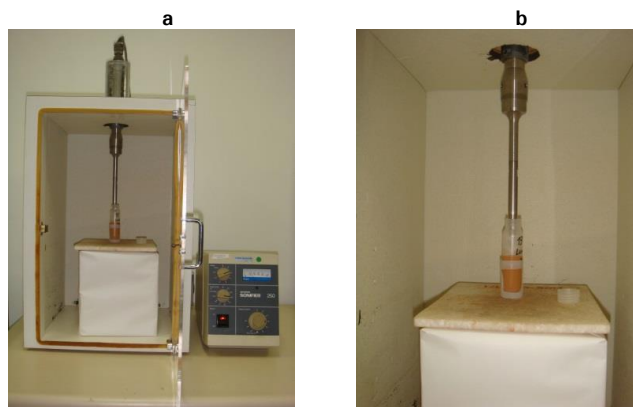


Figura 1. Homogeneização de amostra de argila com ultrassom de ponta: (a) visão geral e (b) detalhe da ponteira e do recipiente contendo a amostra. Fotos: Gilson Gregoris.

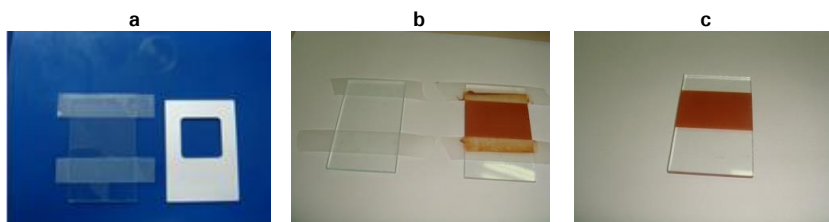


Figura 2. Preparação de lâmina em montagem orientada: (a) delimitação com fita adesiva da área a ser irradiada, conforme o padrão do equipamento (ao lado); (b) disposição da amostra; e (c) lâmina preparada. Fotos: Gilson Gregoris.

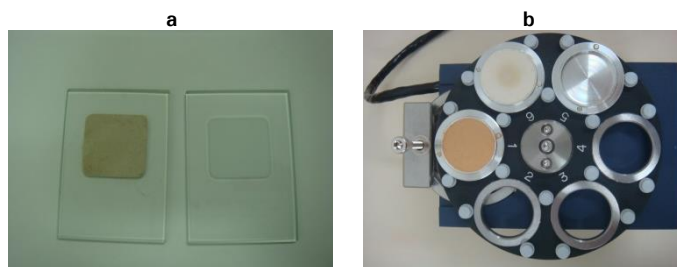


Figura 3. Recipientes para montagem não orientada (amostras em pó): (a) lâminas de vidro com cavidade rasa e (b) recipientes de alumínio em porta-amostras. Fotos: Gilson Gregoris.



Figura 4. Alteração da cor de amostras de argila após a desferrificação: amostras não tratadas (superiores) e desferrificadas (inferiores).

Foto: Gilson Gregoris.



Figura 5. Sistema para solvatação com etilenoglicol a frio, composto por um dessecador e uma bomba de vácuo. Fotos: Gilson Gregoris.

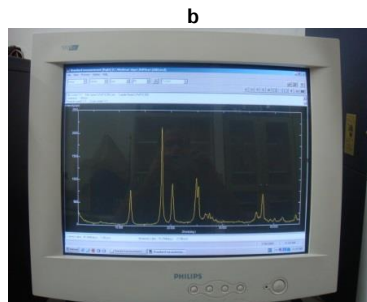
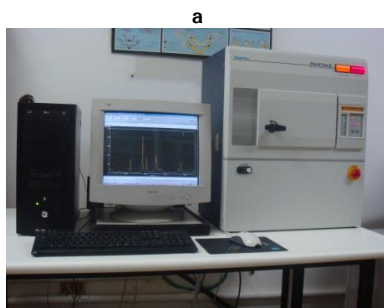


Figura 6. (a) Difratorômetro de raios-X, modelo Miniflex, da Rigaku e (b) detalhe de difratograma na tela do computador acoplado. Fotos: Gilson Gregoris.

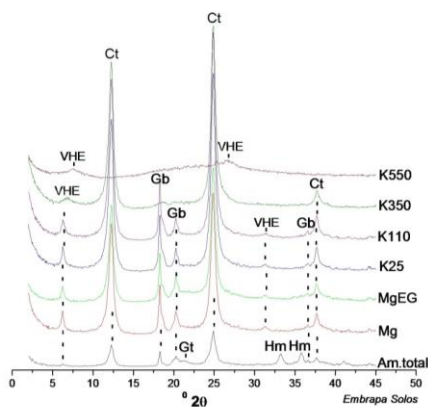


Figura 7. Difratoigramas de raios-X (montagem orientada; radiação $\text{CuK}\alpha$) da fração argila de amostra não tratada (Am. total) e submetida a diferentes tratamentos, do horizonte Bwc2 do perfil X RCC - 16 MS (VHE - vermiculita com hidroxi-Al entrecamadas; Ct - caulinita; Gb - gibbsita; Gt - goethita; Hm - hematita). Foto: Sebastião Barreiros Calderano.