

LEONARDO FAGUNDES FERNANDES

**QUÍMICA E MINERALOGIA DE MATERIAIS CAULINÍTICOS DE DIFERENTES
ORIGENS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Carlos Ernesto Gonçalves
Reynaud Schaefer

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

F156q
2021
Fernandes, Leonardo Fagundes, 1982-
Química e mineralogia de materiais caulínícos de
diferentes origens / Leonardo Fagundes Fernandes. – Viçosa,
MG, 2021.

1 dissertação eletrônica (97 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Solos, 2021.

Referências bibliográficas: f. 93-97.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.093>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Argila - Análise. 2. Caulim - Análise. 3. Química.
4. Mineralogia. 5. Microscopia eletrônica. I. Schaefer, Ernesto
Gonçalves Reynaud, 1965-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Solos. Programa de Pós-Graduação em Solos e
Nutrição de Plantas. III. Título.

CDD 22. ed. 622.361

Bibliotecário(a) responsável: Renata de Fátima Alves CRB6/2578

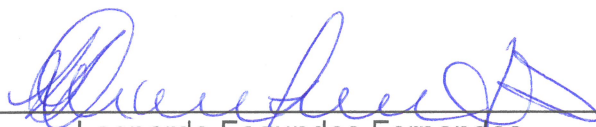
LEONARDO FAGUNDES FERNANDES

**QUÍMICA E MINERALOGIA DE MATERIAIS CAULÍNÍICOS DE DIFERENTES
ORIGENS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 22 de novembro de 2021.

Assentimento:



Leonardo Fagundes Fernandes
Autor



Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer
Orientador

AGRADECIMENTOS

O romance Grande Sertão Veredas, de João Guimarães Rosa, proporciona ao leitor muitas reflexões e analogias que estão presentes ao longo de nossa vida. Nessa trajetória, duas coisas são certas, o início e o fim, ou o nascimento e a morte. Por mais que a sapiência nos possibilite planejar nossas diversas “travessias”, em alguns momentos somos surpreendidos. Dessa forma, algumas travessias são mais tranquilas, ocorrem conforme o planejado, seriam análogas à travessia de um rio em uma embarcação segura, em um rio sereno e estreito. Em outros momentos, essa travessia se dá em um rio largo e agitado, às vezes, as águas são tão turbulentas que faz nossa embarcação parecer frágil e desgovernada. Nesses desafios, muitas vezes, nos sentimos sozinhos e impotentes diante de tanta tormenta. No entanto, definitivamente, entendo que não devemos nos entregar, e sim seguir em frente para alcançar a outra margem, mesmo que a trajetória seja mais longa.

A travessia do mestrado, não foi somente de momentos serenos e de bastante aprendizado, pois outros desafios e surpresas a vida me impôs. Porém, entendo que tive o privilégio de fazer parte do programa de pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa. Pude cursar disciplinas ministradas por bons professores, que tenho o prazer de relembrar seus nomes e tenho muita gratidão pelo empenho e dedicação que juntamente com os demais servidores e alunos garantem excelência à Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa. Dentre os professores, destaco os que tive o prazer de conhecer e cursar suas disciplinas, sendo eles: Prof. Liovando M. da Costa (Geoquímica Ambiental e Uso dos Solos nos Trópicos), Prof. Cristine Muggler (Sistema Terra: Dinâmica e Processos), Prof. João Ker (Gênese e Classificação de Solos), Prof. Walter Abrahão (Geoquímica Ambiental), Prof. Jaime Mello (Química dos Solos), Márcio Francelino (Uso dos Solos nos Trópicos) e Maurício Fontes (Mineralogia do Solo). Agradeço, também, todos os discentes que estiveram comigo e se dedicaram de forma a tornar nossos trabalhos enriquecedores nas disciplinas e nos laboratórios. Em especial, Francis Firmino e Marcel Pereira, com quem pude estudar bastante e me dedicar em muitos trabalhos. Agradeço aos técnicos laboratoristas e destaco alguns pela ajuda e solidariedade, Jorge do Laboratório de Geoquímica e Claudinho do Laboratório de Física do Solo. Agradeço aos estudantes

Anderson e Elton pelas análises mineralógicas e de microfluorescência de raios X. Um grande agradecimento ao Gilmar Edilberto Valente, pelo treinamento e confiança no uso do MEV, nesse momento pude mergulhar no fascinante e vasto universo da microscopia das argilas por mim analisadas. A fim de estender essa lista de agradecimentos, digo muito obrigado a toda comunidade acadêmica da UFV.

Para completar minha lista não devo esquecer-me de minha família pelo apoio e suporte, minha amada esposa Helena por toda a compreensão e dedicação aos nossos filhos Alice e Felipe. Agradeço minha eterna pequenina Alice, uma menina doce e compreensiva, que pôde entender minha ausência. Ao meu estimado avô Ubirajara e ao meu querido pai, por todo carinho e suporte.

Ressalto o Professor Liovando pelos ensinamentos extraclasse pautados em enriquecedores diálogos interdisciplinares e pela grande amizade cativada, levarei esse enorme carinho que tenho por ele ao longo de toda minha travessia. Agradeço ao Professor José de Souza pelas e contribuições. Ao estimado Professor Carlos Ernesto relevo meu enorme agradecimento por toda a sensibilidade, solidariedade, atenção, orientação e contribuições, muitíssimo obrigado professor Carlos Ernesto!

Por fim, agradeço aos órgãos de fomento à pesquisa Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos e financiamento da pesquisa e ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Digo: o real não está na saída nem na chegada: ele se dispõe para a gente é no meio da travessia.” (João Guimarães Rosa)

RESUMO

FERNANDES, Leonardo Fagundes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2021. **Química e mineralogia de materiais caulínicos de diferentes origens**. Orientador: Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer.

Os mantos de alteração tropicais são dominados por caulinita, um dos mais representativos minerais secundários nos solos terrestres. Nesse estudo foram realizadas análises química e mineralógica em nove amostras de materiais de alteração caulínicos de diferentes contextos geológicos do Brasil. Os objetivos foram investigar a variabilidade mineralógica e química das argilas e suas possíveis implicações em relação à morfologia e ao grau de ordem e desordem estrutural das caulinitas. Para isso, as análises foram realizadas na fração argila natural e desferrificada. A análise química foi feita a partir da abertura total das amostras e 48 elementos químicos foram analisados em ICP-MS e ICP-OES e com os dados elaborou-se uma matriz de correlação Pearson. A identificação mineral se deu a partir de dados da difração de raios X. E o Índice de Hinckley foi utilizado na análise do grau de ordem estrutural das caulinitas. Análises morfológicas das argilas foram feitas a partir dos dados da microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram similaridades químicas e mineralógicas entre algumas amostras. Cristais euédricos apresentaram elevados valores do Índice de Hinckley e tenderam a apresentar maior pureza química. Em contrapartida, cristais subédricos e/ou com imperfeições exibiram baixa ordem estrutural e tenderam a apresentar maiores taxas de impureza.

Palavras-chave: Argila. Caulins. Caulinita. Química. Mineralogia.

ABSTRACT

FERNANDES, Leonardo Fagundes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2021. **Chemistry and mineralogy of kaolinitic materials from different origins**. Adviser: Carlos Ernesto Gonçalves Reynaud Schaefer.

Tropical alteration mantles are dominated by kaolinite, one of the most representative secondary minerals in terrestrial soils. In this study, chemical and mineralogical analyzes were performed on nine samples of kaolinitic alteration materials from different geological contexts of Brazil. The goal was investigating the mineralogical and chemical variability of the clays and their possible implications on morphology and on the degree of structural order in kaolinite. The analyzes were carried out in natural and iron-free clay fraction. The chemical analysis was made from the total opening of the samples and 48 chemical elements were analyzed in ICP-MS and ICP-OES and with the data a Pearson correlation matrix was elaborated. Mineral identification was based on X-ray diffraction data. The Hinckley Index was used to analyze the degree of structural order of kaolinites. Morphological analyzes of the clays were made from scanning electron microscopy data. The results showed chemical and mineralogical similarities between some samples. Euhedral crystals showed high Hinckley Index values and tended to have higher chemical purity. On the other hand, subhedral and/or imperfectly crystals exhibited low structural order and tended to present higher impurity rates.

Keywords: Clay. Kaolin. Kaolinite. Chemistry. Mineralogy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Local de coleta da amostra 1c: caulim retirado de veio hidrotermal.....	27
Figura 2: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 1c, caulim retirado de veio hidrotermal.....	28
Figura 3: Local de coletada amostra 2c, caulim de ambiente hidromórfico.....	30
Figura 4:Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 2c, caulim de ambiente hidromórfico.....	31
Figura 5:Amostra 3c - Sapolito de feldspato caulinizado em contato com intrusão máfica.....	33
Figura 6: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 3c, caulim de feldspato intemperizado com presença de intrusão máfica...	34
Figura 7: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 4c, saprolito de feldspato caulinizado em gnaiss.	36
Figura 8: Amostra 5c – Material argiloso de saprolito de anfibolito.	38
Figura 9: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 5c, caulim originado do diabásio.	39
Figura 10: Amostra 6c – Caulim formado de material vulcanoclástico, Grupo Mata da Corda, Formação Capacete.	41
Figura 11:Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 6c, caulim de material vulcanoclástico.	42
Figura 12: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico da região de origem da amostra 7c, caulim “arenoso” do Rio Capim.	44
Figura 13: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de origem das amostras 8c e 9c (caulins da Geórgia, poorly crystallized e well crystallized, respectivamente).....	46

Figura 14: Difratoograma de raios X e os parâmetros para o cálculo do índice de Hinckley.....	54
Figura 15: Difratoograma de raios X da amostra 1c (i = ilita; k = caulinita; Gt = goethita; Hm = Hematita).	61
Figura 16: Difratoograma de raios X da amostra 2c (k = caulinita).	62
Figura 17: Difratoograma de raios X da amostra 3c (k = caulinita; Gb = gibbsita; Gt = goethita; Hm = Hematita).	62
Figura 18: Difratoograma de raios X da amostra 4c (k = caulinita; H = haloisita; Gt = goethita).	63
Figura 19: Difratoograma de raios X da amostra 5c (k = caulinita; i = ilita; Gt = goethita).	63
Figura 20: Difratoograma de raios X da amostra 6c (i = ilita; k = caulinita; Gt = goethita).	64
Figura 21: Difratoograma de raios X da amostra 7c (k = caulinita).	64
Figura 22: Difratoograma de raios X da amostra 8c (k = caulinita; A = anatásio).....	65
Figura 23: Difratoograma de raios X da amostra 9c (i = ilita; k = caulinita; Gt = goethita; A = anatásio).....	65
Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 9c (argilas do caulim da Geórgia - well crystallized): cristais euédricos hexagonais.	66
Figura 25: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 7c (argilas do caulim “arenoso” do Rio Capim): cristais euédricos hexagonais.	67
Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 6c (argilas originadas de material vulcanoclástico): cristais hexagonais ligeiramente deformados.	67
Figura 27: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 1c (argilas retiradas de veio hidrotermal): cristais pseudo-hexagonais, estruturas subédricas. .	68

Figura 28: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 2c (argilas originadas em ambiente hidromórfico): cristais pseudo-hexagonais, estruturas subédricas desgastadas.....	68
Figura 29: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 3c (argila de feldspato caulinizado com presença de intrusão máfica): caulinitas subédricas e óxidos na forma de nanorods.	69
Figura 30: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 4c (argila originada de feldspato): cristais de caulinita subédricas e haloisitas tubulares.	69
Figura 31: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 4c (argila de caulim de feldspato): cristais de caulinita subédricas e haloisitas tubulares.	70
Figura 32: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 5c (argila de anfíbolito caulinizado): cristais subédricos, às vezes com bordas quebradas e ângulos acentuados.....	70
Figura 33: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 8c (argilas do caulim da Geórgia, poorly crystallized): cristais de caulinita subédricos com suas bordas arredondadas.	71
Figura 34: Diagrama de dispersão Igeo, elementos químicos alcalinos e alcalinos terrosos.	77
Figura 35: Diagramas de concentração de ETR normalizado pelo condrito para as amostras de caulim. Valores para normalizar são de Taylor e McLennan (1985).....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação do número de coordenação a partir da relação dos raios	21
Tabela 2: Resumo dos contextos de origem de cada amostra.....	47
Tabela 3: Análise química total e limites de detecção por elemento/equipamento. ..	50
Tabela 4: Análise química total, ICP – OES e ICP-MS.	57
Tabela 5: Análise química total da fração argila desferrificada e relação Si/Al, Si/Al+Fe e Si/Al+Fe+Ti.....	58
Tabela 6: Matriz de correlação Pearson - análise química total das amostras de argila natural	60
Tabela 7: Grau de ordem estrutural das caulinitas conforme índice de Hinckley (Classes do grau de ordem estrutural: 0,2 a 0,6 – Baixo; 0,6 a 1,0 Médio; 1 a 1,5 Alto).	71
Tabela 8: Percentual de Fe total por amostra.	76
Tabela 9: Anomalias de Eu e Ce calculadas.....	86

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1. REFERENCIAL TEÓRICO	16
1.1. FORMAÇÃO DO CAULIM.....	16
1.2. CAULINITA	20
1.3. SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA	20
1.3.1. SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA EM CAULINITAS.....	22
1.4. GRAU DE ORDEM ESTRUTURAL DE CAULINITAS DA FRAÇÃO ARGILA....	25
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	26
2.1. DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE COLETAS DAS AMOSTRAS	26
2.2. SEPARAÇÃO DE FRAÇÕES.....	48
2.3. REMOÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO	48
2.4. ANÁLISE QUÍMICA E PROCESSAMENTO DOS DADOS	50
2.4.1. ANÁLISE QUÍMICA TOTAL – ICP-MS, ICP-OES	50
2.4.2. COMPARAÇÃO DOS DADOS QUÍMICOS	51
2.5. IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	52
2.6. ÍNDICE DE HINCKLEY – GRAU DE ORDEM ESTRUTURAL DAS CAULINITAS	
53	
2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	54
3. RESULTADOS.....	56
3.1. QUÍMICA DAS ARGILAS DOS CAULINS.....	56
3.2. MINERALOGIA DAS ARGILAS DOS CAULINS	61
3.3. MORFOLOGIA DAS ARGILAS DOS CAULINS E GRAU DE ORDEM ESTRUTURAL	66
4. DISCUSSÃO	72
4.1. QUÍMICA DAS ARGILAS DOS CAULINS.....	72
4.1.1. METAIS ALCALINOS E ALCALINOS TERROSOS	76

4.1.2. ELEMENTOS DE MOBILIDADE INTERMEDIÁRIA.....	79
4.1.2.1. MOLIBDÊNIO	80
4.1.2.2. FÓSFORO	81
4.1.2.3. URÂNIO.....	82
4.1.3. ELEMENTOS TERRAS RARAS E ÍTRIO	83
4.2. MINERALOGIA DAS ARGILAS DOS CAULINS	87
4.3. MORFOLOGIA DAS ARGILAS DOS CAULINS E GRAU DE ORDEM ESTRUTURAL	88
5. CONCLUSÃO	92
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	93

Introdução

O termo caulim é comumente utilizado para denominar rochas assim como minerais. Os minerais do grupo dos caulins são representados pela nacrita, diquita, haloisita e caulinita. Os dois últimos são os mais frequentemente encontrados, sobretudo a caulinita. No âmbito petrológico o termo é aplicado para rochas em que predominam os minerais do grupo dos caulins. As impurezas em mistura mais comuns nos caulins são quartzo, mica, illita, esmectita, feldspato, goethita, hematita, pirita, anatásio, rutilo, além de menores proporções de turmalina, cianita, zircão, assim como pequenas quantidades de outros minerais pesados (MURRAY, 2006).

Os principais usos práticos ou industriais do caulim são como agente de enchimento (*filler*) na fabricação de papel; como cobertura (*coating*) para papel couché e na composição das pastas cerâmicas. Além disso, o caulim é amplamente empregado na produção de materiais cerâmicos, refratários, plásticos, borrachas, tintas, adesivos, cimentos, inseticidas, pesticidas, artigos alimentares e farmacêuticos, catalisadores, absorventes, dentifrícios, clarificantes, fertilizantes, gesso, auxiliares de filtração, cosméticos, produtos químicos, detergentes e abrasivos, além de cargas e enchimentos para diversas finalidades (SILVA, 2009).

Os filossilicatos do grupo dos caulins possuem a fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, com composição ideal de: 46,54% de SiO_2 , 39,5% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O , sendo que a haloisita apresenta a mesma fórmula descrita com um acréscimo de dois grupos H_2O entre camadas. No entanto, em ambientes naturais este grau de pureza é praticamente impossível de ser encontrado (WEAVER, 1973). Os minerais da fração argila apresentam variações químicas devido à diversidade dos ambientes

de formação e das possibilidades de formação a partir de diferentes materiais de origem.

Na Terra, a diferenciação e segregação química ocorrem a partir de variados processos geoquímicos. Tais processos incluem fusão, cristalização, erosão, dissolução, precipitação, vaporização e decaimento radioativo. O comportamento da matéria no ambiente geoquímico é extremamente complexo e regido pela pressão, temperatura e disponibilidade dos componentes químicos, que determinarão a estabilidade mineral e fases fluidas em distintas condições (ROSE et al., 1987).

Assim, a variabilidade química dos caulins não pode ser dissociada do material de origem, assim como das condições de formação. Dessa forma, as diferenciações químicas podem se manifestar a partir de: minerais tidos como impurezas, substituições isomórficas, cátions adsorvidos ou por capeamento das argilas por estruturas amorfas.

A caulinita pode ser formada a partir de diferentes aluminossilicatos, desde que ocorra a remoção parcial de cátions básicos e de Si. No globo terrestre, nas zonas tropicais e subtropicais úmidas ou semiúmidas, pertencentes aos domínios de vegetação natural florestal ou savânica e em solos de drenagem desimpedida, os processos de intemperismo e lixiviação são intensos. Nesses ambientes é comum a ocorrência de processos de dessilicação parcial (monossilicização) e intensa remoção de cátions básicos o que favorece a formação e estabilização da caulinita.

Apesar de ser amplamente reconhecido que caulinitas predominam em solos tropicais brasileiros, pouco se conhece sobre as propriedades mais detalhadas desses minerais secundários em mantos de alteração. Considerou-se que as propriedades das caulinitas seriam variáveis conforme o material de origem, e tal hipótese foi estudada por meio de um estudo comparativo de diferentes materiais de alteração.

Os objetivos deste estudo abarcam a investigação da variabilidade mineralógica e química das argilas de caulins de diferentes ambientes de formação e suas possíveis implicações em relação à morfologia e ao grau de ordem e desordem estrutural das caulinitas.

1. Referencial Teórico

1.1. Formação do Caulim

A diferenciação e segregação química nas rochas magmáticas tem seu início no estado líquido. Em termos gerais, a ocorrência e distribuição dos elementos químicos nos materiais litológicos fundidos podem ser compreendidas de acordo com as formulações de Goldschmidt. Em síntese, sua teoria explica que os elementos químicos tendem a agrupamentos regidos por afinidades geoquímicas e diferenças de densidades sob a influência da gravidade (FAURE, 1991).

Entretanto, as rochas ígneas e metamórficas têm seus minerais formados em condições de elevada temperatura e pressão o que tende a torná-los termodinamicamente instáveis na superfície terrestre. Nesse novo contexto de baixa pressão e temperatura, além da elevada disponibilidade de água, oxigênio livre e gás carbônico, uma nova ordem é estabelecida. Nesse cenário, a busca por um novo equilíbrio dinâmico é galgada e a alteração dos minerais primários, sobretudo, a partir de processos hidrolíticos e oxidativos irão proporcionar a formação de minerais secundários que tenderão a maior estabilidade. Assim, no panorama da superfície terrestre, sob a ação de uma atmosfera ácida e oxidante, onde prevalecem processos intempéricos (físicos, químicos e biológicos), erosivos e de sedimentação, uma nova

dinâmica geoquímica é conduzida. Em tal contexto, ao se considerar a química da fração argila torna-se relevante à mobilidade química em soluções aquosas.

Uma aproximação sobre a mobilidade química é dada pelo potencial iônico, o qual é obtido a partir da divisão da valência pelo raio iônico. Elementos com baixo potencial iônico são cátions solúveis (Ca, Na). Elementos com elevado potencial iônico atraem íons de oxigênio e formam oxiânions solúveis (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-}). Já os elementos com potencial iônico intermediário tendem a ter baixa mobilidade, pois são de baixa solubilidade e são fortemente adsorvidos nas superfícies (Al, Ti, Sn). Enquanto os elementos de transição, com a camada eletrônica interior incompleta (Fe, Cu, Cr, Ag, etc.), geralmente, são pouco solúveis e mais fortemente adsorvidos do que outros íons de carga e raio iônico similar (ROSE et al., 1987).

Os principais processos de formação dos caulins ocorrem via intemperismo e hidrotermalismo ou, ainda, pela ação conjunta dos dois processos. Estes mecanismos de formação dos minerais secundários argilosos podem ser considerados como o resultado da energia aplicada sobre o material de origem. Essa energia é fornecida pelas condições ambientais e reagentes disponíveis. Dessa forma, os processos que dão origem aos minerais de argila incluem vários fatores, que vão desde o material de origem até suas formas de alteração, assim como a dinâmica de permanência e saída de reagentes. A formação dos minerais do grupo dos caulins requer condições de: 1) elevada atividade de H^+ e remoção de Ca, Mg, Fe, Na e K; 2) taxas de pluviosidade superiores às de evaporação; 3) elevada lixiviação sem estagnação de água, e; 4) elevada taxa de relação Al:Si. Tais requisitos implicam em abundância pluviométrica, rochas permeáveis e topografia favorável. Isso proporcionará a remoção de cátions de caráter básico. Já o ferro, em ambientes oxidativos, pode apresentar baixas taxas de atividade ao assumir suas formas de óxidos insolúveis, hematita ou goethita, o que

favorece a formação de caulinitas. A formação da caulinita, também, é favorecida quando se tem o material de origem escasso em Ca, Mg e Fe e rico em aluminossilicatos, como alguns granitos e granodioritos ricos em Na e K. Em suma, o ambiente de formação pode ser entendido como um conjunto de condições microclimáticas e químicas, que englobam a concentração e atividade de íons, potencial redox e temperatura de reação do sistema ao longo de milhares de anos. Os princípios físico-químicos fundamentais do intemperismo são os mesmos para a alteração hidrotermal de rochas e a formação de argilas hidrotermais (KELLER, 1956). No entanto, as condições hidrotermais tornam a velocidade das reações muito maiores. Alguns estudos (PETIT *et al*, 1995; CARRADO, 2006; BENTABOL *et al*. 2006; YUAN, 2018) de alteração hidrotermal realizados em laboratório evidenciam empiricamente a síntese de caulinitas em ambientes com temperatura e pressão controlados. Estes trabalhos analisaram a síntese da caulinita com a introdução de elementos que poderiam substituir isomorficamente o Al^{3+} . Além disso, eles buscaram identificar imperfeições nos cristais causadas pela substituição isomórfica.

Muitas pesquisas sobre a gênese de caulins são encontradas na literatura. Keller (1988) analisou várias amostras de caulim coletadas na Região do Vale do Mississippi, através da difratogrametria de raios X, e seus hábitos e formas foram analisados via microscopia eletrônica de varredura. Os minerais identificados e interpretados foram a caulinita e a diquita. O autor destacou vários estudos realizados na área das amostras, os quais indicam a presença de inclusões fluidas nas rochas, com temperaturas de até 140° C, assim como a coexistência de sulfetos metálicos com os caulins autóctones da região. Essas informações permitiram a formulação da hipótese de que tenha ocorrido um evento hidrotermal de abrangência regional, com ascensão de fluidos quentes através dos poros das rochas sedimentares. Tal

ascensão carregou na forma dissolvida sulfetos e minerais do grupo dos caulins que foram redepositados em veios abertos de forma tensional.

Já Fernández-Caliani et al. (2010) analisaram a origem, a mineralogia e a geoquímica de caulins de *Nuevo Monte Castelo*, na Espanha. As amostras são de origem de um corpo magmático formado por leucogranito duas micas e de granito feldspático alcalino. O depósito tem uma profundidade superior a 50 m. As amostras foram coletadas na frente de lavra nas profundidades de 12, 16, 20, 24 e 54 m. O uso das técnicas de difração de raios X (DRX) e da microscopia eletrônica de varredura com detector de retroespalhamento acoplado ao espectrômetro de dispersão de raios X (MEV-EDS) foram úteis na identificação e caracterização morfológica e estrutural dos minerais. A caulinita foi mais abundante e exibiu maior cristalinidade nas amostras superficiais, onde, também, a ocorrência de minerais primários foi bastante inferior em relação às camadas profundas. A partir de análises químicas totais com o uso de ICP-OES (para elementos mais abundantes) e ICP-MS (para elementos traços) foi traçada uma curva de correlação, Rocha x Caulim, em relação às profundidades. Foi observado que nas camadas superiores ocorreu elevada lixiviação de elementos como Na e Ca, já os elementos Mn, Sr, P e U apresentaram menor lixiviação, enquanto Ti, Zr, Th, Hf e elementos terras raras foram retidos na forma de minerais traços de elevada resistência na fração argila. Análises isotópicas foram feitas para os elementos O e H da fração argila dos caulins e foi detectada estabilidade dos isótopos. Isso indica que a formação se deu a partir de processos intempéricos em condições de temperatura ambiente em torno de 21° C. Este processo de formação é, ainda, reforçado pela ausência de diquita e nacrita (comumente encontradas em ambientes de formação hidrotermal) e ocorrência de gibbsita em algumas amostras.

Ademais, o grau de ordem estrutural da caulinita decresce em profundidade o que correlaciona com o grau de alteração química.

1.2. Caulinita

A fórmula básica da caulinita é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. A caulinita é um argilomineral filossilicatado do tipo 1:1, formado por uma lâmina octaédrica, onde cátions de Al^{3+} coordenam hidroxilas, e uma lâmina tetraédrica em que cátions Si^{4+} coordenam oxigênios. Os oxigênios apicais do tetraedro são compartilhados com os octaedros, de forma que essas lâminas são condensadas uma sobre a outra. Cada tetraedro tem três O basais compartilhados com os Si vizinhos e tal arranjo configura um poro ditrigonal. Tal poro trata-se de um hexágono em que ocorrem ângulos maiores e menores que 120° . Essa variação dos valores dos ângulos ocorre devido ao ajuste necessário para a junção com a lâmina octaédrica, a qual, aparentemente, seria dominante e não permite a formação de um hexágono regular. Tais unidades 1:1 se ligam umas às outras por meio de pontes hidrogeniônicas (SANTOS, 1975; WHITE e DIXON, 2002).

1.3. Substituição isomórfica

As estruturas cristalinas podem ser entendidas de acordo com a teoria da coordenação. Esta teoria baseia-se em relações geométricas em que íons de cargas opostas se unem para formar uma estrutura cristalina. Quando unidos por ligações iônicas, os elementos têm seus raios em contato, como se fossem esferas de diferentes tamanhos que se tangenciam ou se interpenetram a partir de seus orbitais

mais externos. Os ânions são coordenados pelo cátion, tido como coordenador central. O número de ânions em torno do íon central que forma o poliedro é definido como número de coordenação. Além disso, na formação dos cristais, os íons de cargas opostas sofrem atração enquanto os de mesma carga sofrem repulsão. Dessa forma, os cátions que compartilham ânions se dispõem de maneira a ficar o mais afastado possível. Isso acarreta o fato de os poliedros de coordenação serem formados, mais comumente, pelos vértices e não pelas faces ou arestas (BESOAIN, 1985; FAURE, 1991). Assim, se tem que:

$$\sin \theta = R_a / (R_c + R_a) \quad \text{Equação 1.}$$

Onde:

R_a = raio aniônico.

R_c = raio catiônico.

$\sin \theta$ = ângulo formado entre as retas que ligam os núcleos dos cátions e ânions em uma estrutura cristalina.

Tabela 1: Variação do número de coordenação a partir da relação dos raios

Rc:Ra	Núm. de coordenação	Arranjo dos íons
< 0,155	2	linear
0,155 - 0,225	3	trigonal planar
0,225 - 0,414	4	tetraedral
0,414 - 0,732	4; 6	quadrado-planar; octaedral
0,732 - 1,00	8	cúbico centrada
> 1,00	12	borda centrada cúbica

Fonte: (FAURE, 1991).

Considerando as substituições isomórficas em estruturas cristalinas Faure (1991) apresenta as regras formuladas por Goldschmidt. Tais ideias estão pautadas

na similaridade de tamanho e de carga dos íons. As regras são: 1) Os íons podem ser substituídos mais facilmente quando a diferença de raios é inferior a 15%. 2) Íons cujas cargas diferem por uma unidade de valência substituem prontamente um ao outro desde que a neutralidade elétrica do cristal seja mantida. Se as cargas dos íons diferem em mais de uma unidade de valência, a substituição é mais incomum. 3) Quando diferentes íons podem ocupar uma posição em um cristal, aquele com o maior potencial iônico formará a ligação mais forte com os ânions do entorno. 4) Substituições podem ser limitadas quando os critérios de tamanho e carga não são satisfeitos e quando a competição por espaços se dá por íons com diferentes eletronegatividades.

O autor ainda informa que a ocorrência dos elementos nos minerais e rochas como maior ou menor constituinte depende de sua abundância e propriedades químicas. Dessa forma, as substituições dependerão das concentrações e da proximidade dos íons que constituirão os minerais em formação, assim como das condições do ambiente (como pH, *pe*, temperatura, pressão, dentre outras) e da compatibilidade das ligações.

1.3.1. Substituição isomórfica em caulinitas

Alguns estudos retrataram a substituição isomórfica na caulinita. Dentre eles tem o de Jefferson *et al.* (1975) que analisaram a presença de Fe com o uso das técnicas de espectroscopia eletrônica e espectroscopia Mössbauer. Nesse estudo, amostras de diferentes lugares (Carolina do Sul (EUA), Portugal e Espanha) foram submetidas ao processo de separação de fração por sedimentação. Posteriormente durante 21 dias as argilas foram imersas em solução de 30% de HCl para a remoção

de impurezas. Dados obtidos por meio de Difratoograma de Raios X (DRX) antes e pós-tratamento com HCl não exibiram diferenças nos picos da caulinita, apenas uma amostra com maiores concentrações de óxidos de Fe, capeando a caulinita, apresentou uma pequena variação no nível de traço de *background*. A partir da interpretação dos resultados da microscopia eletrônica e da espectroscopia Mössbauer, os autores propuseram três agrupamentos com as seguintes características: A) limpeza incompleta com ácido. Contudo, a microscopia eletrônica não identificou contaminantes na superfície das caulinitas e a espectroscopia Mössbauer identificou apenas uma pequena quantidade de Fe³⁺ nas amostras desse grupo. Dessa forma, inferiu-se que ocorreram substituições isomórficas do alumínio de coordenação octaédrica. B) amostra de limpeza extremamente rápida com ácido. A microscopia eletrônica identificou um capeamento de ferro amorfo antes da limpeza e um gel de estrutura amorfa pós-limpeza. A espectroscopia Mössbauer identificou facilmente esse ferro amorfo, pois, este se encontrava acessível sobre a superfície da argila. C) tratamento demorado de limpeza ácida, amostras completamente limpas. Estas amostras continham pequenas quantidades de ferro dentro das estruturas cristalinas, como identificado por meio da espectroscopia Mössbauer pós-tratamento ácido. Tal localização do ferro pode ser inferida devido a sua total saída após longo tratamento ácido e, também, devido à quase total ausência de ferro, como mostram os dados da espectroscopia Mössbauer pós-tratamento ácido.

Já Rengasamy *et al.* (1975) analisaram a substituição isomórfica do Al pelo Fe em 27 amostras de solos ferruginosos de oito regiões tropicais da Índia. Os autores adotaram a metodologia de Jackson *et al.* (1969) para dispersão e separação da argila e de desferrificação com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), conforme Mehra e Jackson (1960). Em sequência, uma porção de cada fração livre de mineral amorfo

foi saturada em K^+ , lavada e seca. Uma parcela pesada foi aquecida a $550^\circ C$ durante 4 horas e o resíduo calcinado foi submetido a um novo tratamento com 0,5 N NaOH seguido de extração de DCB. Ambos os extratos foram analisados colorimetricamente para Si, Al e Fe. Os autores, então, apresentaram os dados obtidos e a partir das taxas das relações molares de SiO_2/Al_2O_3 que variaram de 2,10 a 2,64, sendo, na maioria das vezes, significativamente maior do que 2,00 (razão ideal para a caulinita). Além disso, quando as taxas foram calculadas a partir da razão $SiO_2/Al_2O_3+Fe_2O_3$ apresentaram taxas com relações de valores mais próximos de 2,00 o que indicou que havia presença de Fe na estrutura da caulinita.

Dolcater *et al.* (1970) analisaram a presença de Ti em dez amostras de caulinitas. A concentração do Ti se deu a partir da dissolução mineral com o uso do ácido hexafluortitânico, H_2TiF_6 , que deixou minerais de TiO_2 cristalinos no resíduo. As análises de titânio foram feitas por métodos de ativação química úmida (Tiron method, Jackson, 1958) quanto por análise de ativação por nêutrons. Os resultados dos teores de Ti nos dois métodos foram bastante similares. Segundo os autores, 86% do Ti de sete amostras encontravam-se na forma residual TiO_2 , na maioria das vezes como mineral anatásio e raramente como rutilo.

Bentabol *et al.* (2006) realizaram um estudo em que foram sintetizadas caulinitas em ambiente que simulou condições hidrotermais. Os reagentes utilizados foram a caulinita mal cristalizada da Georgia (KGa-2), que foi intensamente triturada, e fez parte de dois sistemas químicos: $MgO-NiO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl$ e $MgOAl_2O_3-SiO_2-H_2O$. Estes sistemas foram submetidos a duas condições hidrotermais. Uma em reatores de teflon a $200^\circ C$, com reações e monitoramentos variando de 5 a 30 dias. E outra de $400^\circ C$ em reatores de alta pressão, com reações e monitoramentos de 3, 6 horas e 1 dia. Os sólidos produzidos em cada etapa foram submetidos a análises

cristalográficas, morfológicas e químicas. Tais resultados foram obtidos com o uso de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica transmissão/analítica (TEM/AEM). Os sólidos formados foram: caulinita, brucita, Mg-caulinita, sílica, Mg-serpentina, serpentina enriquecida com Al e caulinita enriquecida com Mg/Ni. Dentre os resultados, merecem destaque os obtidos por meio da técnica AEM. Esta proporcionou a inferência da substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} e Ni^{2+} ocorrida em muitos parâmetros da distância b . O parâmetro b da célula teve um incremento da distância com a presença do Mg (ou Mg + Ni) de 8,945 para 8,953 Å. Outro dado identificado pela análise TEM/AEM refere-se ao acréscimo de Mg/Ni na estrutura da caulinita em função do aumento do tempo de reação ou em função do aumento da temperatura. Os autores, então, entendem que caulinitas enriquecidas com Mg ou Mg-Ni em ambientes naturais devem ocorrer em condições de litologia básica ou ultrabásica de rochas que foram alteradas.

1.4. Grau de ordem estrutural de caulinitas da fração argila

O índice de Hinckley (IH) é empregado na identificação de determinadas distorções nos planos cristalográficos. Trata-se de um método empírico em que se utilizaram cerca de 150 amostras durante sua definição. Nesse estudo, foram evidenciados picos semelhantes em sua resposta à orientação preferida e que apresentaram intensidades relativas do estado de perfeição do cristal (HINCKLEY, 1962). Esse índice é um dos mais utilizados na literatura, provavelmente, por ser um método simples que faz uso de uma varredura de pequena amplitude (de 20° a 23° a 2θ) por meio de difratômetro de raios X (APARICIO e GALÁN, 1990). O índice

apresenta sensibilidade às imperfeições relativas às translações aleatórias de $\pm nb/3$ entre camadas adjacentes ao longo do eixo cristalográfico b , o que irá conferir um índice elevado será a qualidade das resoluções dos picos $1\bar{1}0$ e $11\bar{1}$.

Quanto melhor for a resolução do pico $11\bar{0}$ na curva do difratograma mais pronunciado será o sinal entre o pico $11\bar{0}$ e o pico 020 . Tal fato acarreta no aumento das alturas (A e B) dos picos $11\bar{0}$ e $111\bar{e}$, concomitantemente, leva ao aumento da medida da intensidade absoluta do pico $11\bar{0}$ (A_t). Como resultado, o valor do índice de Hinckley refletirá em alto grau de ordem estrutural (PLAÇON et al. 1988). Segundo Hinckley (1962) o índice varia de 0,2, caulinitas com menor grau de ordem estrutural a 1,5, caulinitas com maior grau estrutural.

2. Material e métodos

2.1. Descrição dos locais de coletas das amostras

As amostras foram coletadas de diferentes contextos ambientais. A amostra 1c situa-se no município de Patrocínio do Muriaé – MG ($21^\circ 7'39.89''$ S / $42^\circ 12'4.56''$ O), em uma região de transição de sedimentos clásticos inconsolidados do Quaternário e litótipos de granada-biotita, leucogranito, ou cinza, foliado (Ediacaranos/Neoproterozoico CODEMIG/CPRM, 2014). A amostra foi retirada de um veio hidrotermal situado a 184 m de altitude. Foi observado um material muito fino, de cor branca, levemente rosada (10R 8/2). Encontraram-se alguns minerais primários como biotita e quartzo. Além disso, notou-se a presença de óxidos de ferro em biotitas com grau avançado de oxidação. A amostra foi coletada a uma profundidade de, aproximadamente, 3 m. O comprimento do veio atinge cerca de 5 a 6 m e sua espessura varia de 30 a 150 cm. A cobertura vegetal tem predomínio de gramíneas

com algumas espécies arbustivas espaçadas. O local situa-se nas Depressões do Rio Paraíba do Sul, onde o relevo é do tipo suave ondulado a ondulado. A amostra foi retirada de um talude em que havia uma rampa convexa de relevo suave voltado para o leste, com sentido de elevação leste-oeste, conforme pode ser observado na Figura 02. O clima é do tipo tropical de savana com estação seca de inverno (Aw), segundo a classificação de Köppen (DE SÁ JÚNIOR, 2009).

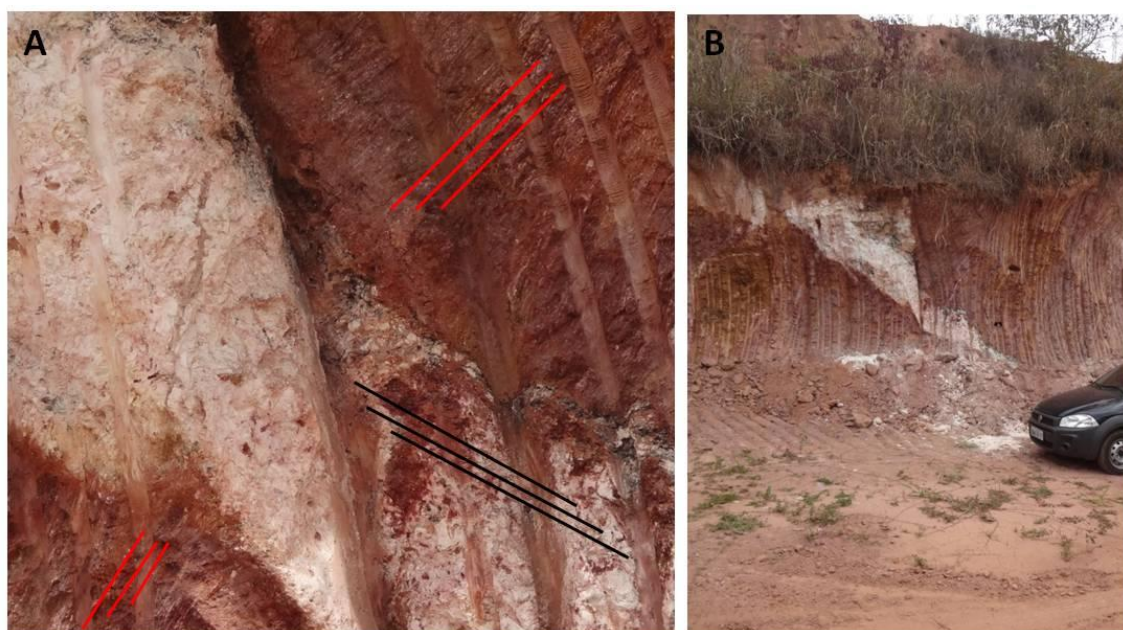


Figura 1: Local de coleta da amostra 1c: caulim retirado de veio hidrotermal.

A: indicam o sentido da foliação (em vermelho) da rocha fortemente intemperizada que confronta a direção do veio hidrotermal (em preto). B: vista geral do veio.

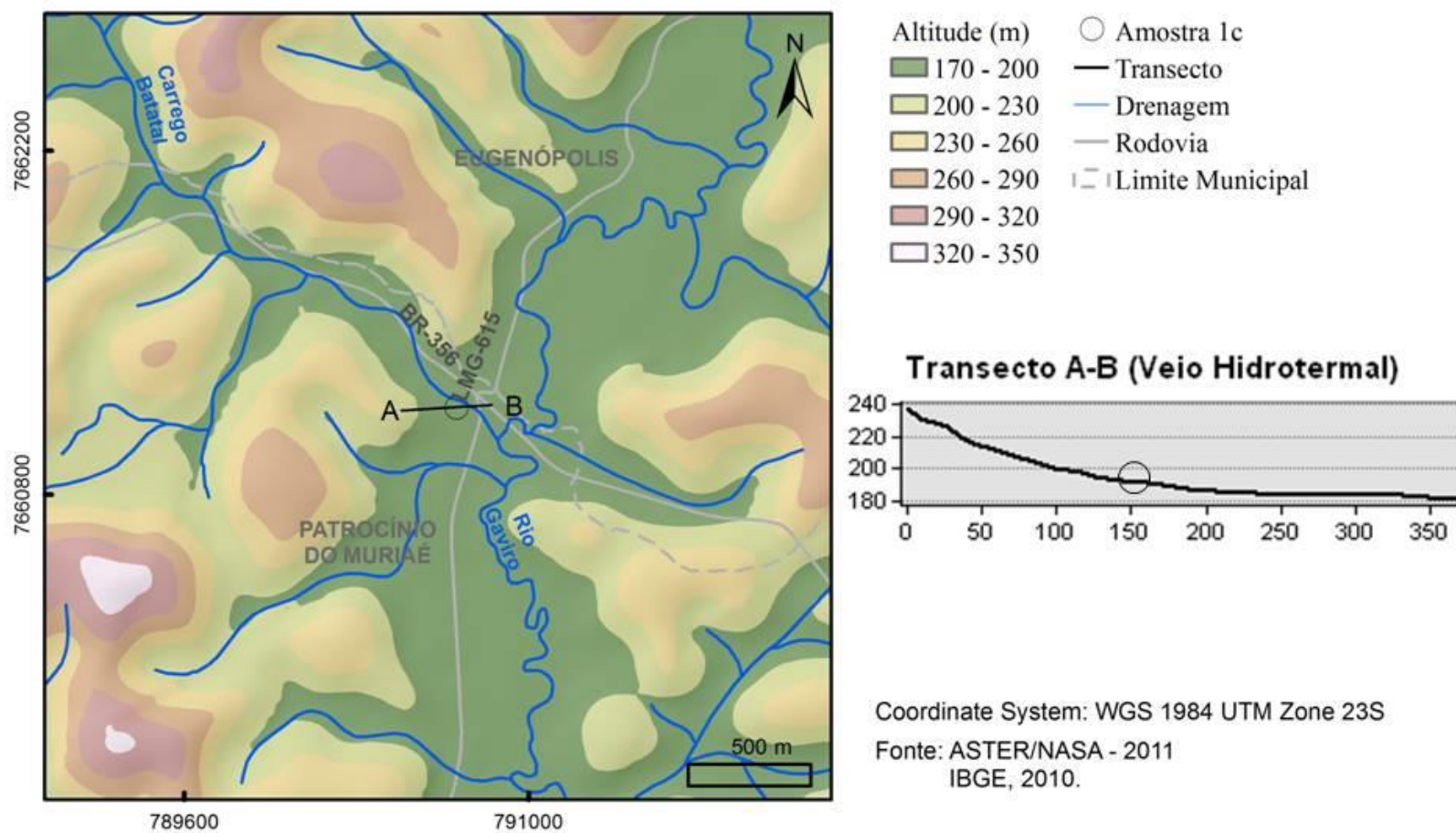


Figura 2: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 1c, caulim retirado de veio hidrotermal.

A amostra 2c refere-se a um caulim hidromórfico encontrado no município de Rosário da Limeira-MG (Lat. 20°59'44.90"S / Long. 42°33'29.67" O). O embasamento litológico é composto por paragnaisse com participação subordinada de biotita xisto do período Ediacarano e Era Neoproterozóica (CODEMIG/CPRM, 2014). O material apresenta cor creme suave (10YR 8/2) e é bastante argiloso, em campo percebeu-se um material com elevado grau de compactação que se desprendia, com dificuldade, em blocos maciços. O material encontrava-se úmido. Ao tato, observou-se elevada pegajosidade e um pouco de aspereza da fração areia, esta composta predominantemente por quartzo. No local, observou-se uma vertente côncava e a presença de uma pequena represa nas proximidades da área de coleta. O talude apresenta em sua porção superficial horizontes do solo pigmentados por óxidos de ferro (cerca 1,2 m de profundidade), em sequência o horizonte de caulim hidromórfico e logo abaixo se observa a retomada da pigmentação. Tal característica, aparentemente, se deve a flutuação do nível de água. A amostra foi coletada a uma profundidade de, aproximadamente, 2 m. A cobertura vegetal tem predomínio de gramíneas com algumas espécies arbóreas espaçadas e algumas arbustivas. O local situa-se no sopé da Serra da Mantiqueira Setentrional a uma altitude de 720 m, onde o relevo é predominantemente ondulado. A amostra foi coletada em um anfiteatro voltado para o norte-nordeste, onde ocorrem elevações no sentido leste-oeste, como pode ser observado na Figura 04. O clima é do tipo temperado úmido com inverno seco e verão quente (Cwa), segundo a classificação de Köppen (DE SÁ JÚNIOR, 2009). Na figura 03 pode ser observado o perfil de coleta da amostra:



Figura 3: Local de coleta amostra 2c, caulim de ambiente hidromórfico. Evidente linha de máxima da flutuação do lençol freático.

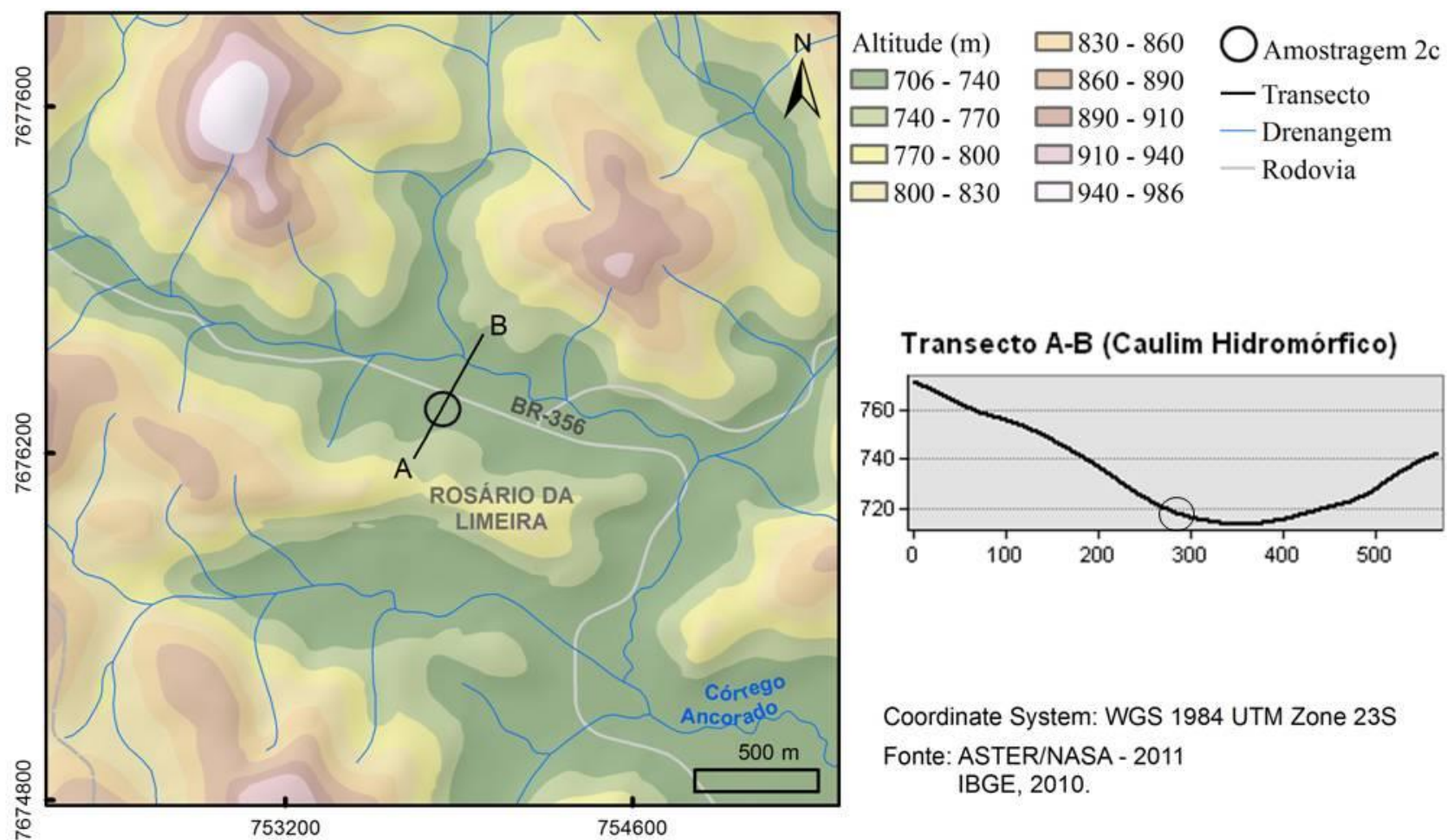


Figura 4: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 2c, caulim de ambiente hidromórfico.

A amostra 3c refere-se a um saprolito de feldspato caulizado em contato com intrusões de rocha máfica. Tal amostra encontra-se no município de Visconde do Rio Branco-MG (Lat. 21°1'52.69"S / Long. 42°49'47.75" O). Os litótipos encontrados regionalmente compõe ortognaisse tonalítico a granodiorítico, migmatito e intercalações eventuais de metaultramáfica, anfibolito e granulito (Riacciano/Paleoproterozoico - CODEMIG/CPRM, 2014). O material apresenta cor branca com tonalidades levemente creme (10YR 7/2). Em campo observou-se uma linha de feldspato fortemente intemperizado com presença de algumas intrusões de material máfico com intemperismo esferoidal bastante desenvolvido. O local de coleta da amostra foi um talude situado na linha de cumeada da sub-bacia do Córrego Santa Helena. O local situa-se no contexto geomorfológico das Depressões do Rio Pomba e Muriaé, a uma altitude de 370 m, onde o relevo é predominantemente ondulado, sendo recorrentes as áreas de relevo suave ondulado e plano ao longo dos terraços fluviais. A amostra foi coletada a cerca de 3 m de profundidade. A cobertura vegetal tem predomínio de gramíneas com e presença de algumas arbustivas. A amostra foi coletada em uma rampa voltada para o norte, em um corte de talude. O clima é do tipo tropical de savana com estação seca de inverno (Aw), segundo a classificação de Köppen (DE SÁ JÚNIOR, 2009). Abaixo, a Figura 05 ilustra o local de coleta da amostra 3c:



Figura 5: Amostra 3c - Saprolito de feldspato caulizado em contato com intrusão máfica.

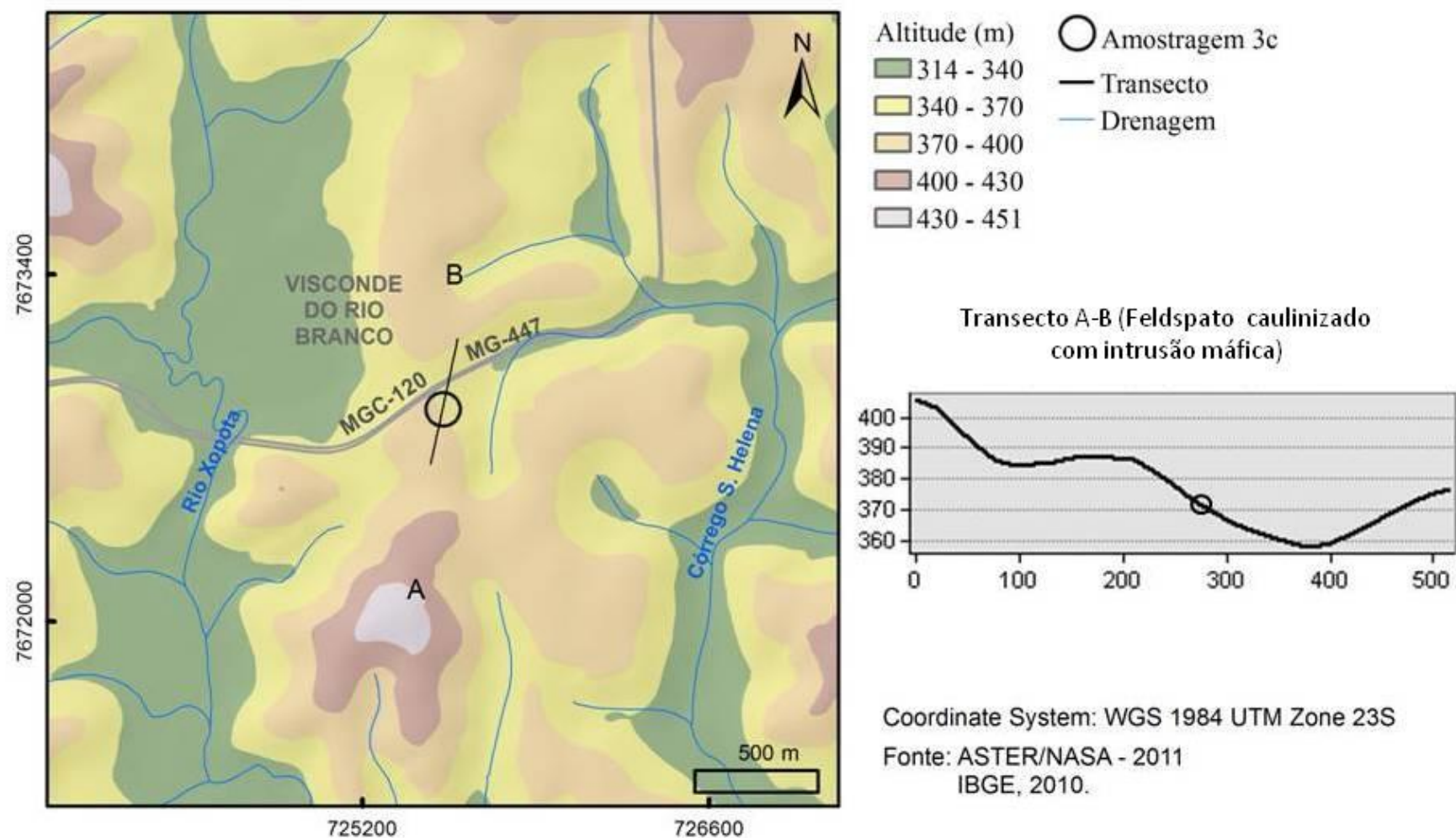


Figura 6: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 3c, caulim de feldspato intemperizado com presença de intrusão máfica.

A amostra 4c refere-se a um saprolito de feldspato caulinizado em gnaiss. Tal amostra encontra-se no município de Ubá-MG (21°6'4.20"S / 42°56'57.39"O). Os litótipos encontrados regionalmente compõe Ortognaisses bandados do tipo tonalito-trondhjemitó-granodiorito (TTG), com intercalações de anfibolito e metaultramáfica (Riaciano/Paleoproterozoico - CODEMIG/CPRM, 2014). O material apresenta cor branca neutra (8/10Y), outros minerais observados na amostra foram quartzo e muscovita. O local de coleta da amostra foi um talude situado próximo à linha de cumeada de duas sub-bacias do Ribeirão Ubá. O local encontra-se no contexto geomorfológico das Depressões do Rio Pomba e Muriaé, a uma altitude de 420 m, onde o relevo é predominantemente ondulado, sendo recorrentes as áreas de relevo suave ondulado e plano ao longo dos terraços fluviais, além de ocorrências de relevo forte ondulado. A amostra foi coletada a cerca de 2 m de profundidade. A cobertura vegetal tem predomínio de gramíneas com algumas arbustivas e arbóreas espaçadas. A amostra foi coletada em uma encosta côncava, voltada para o oeste, onde os morros possuem linha de cumeada no sentido norte-sul, a Figura 07 ilustra tais informações. O clima é do tipo tropical de savana com estação seca de inverno (Aw), segundo a classificação de Köppen (DE SÁ JÚNIOR, 2009).

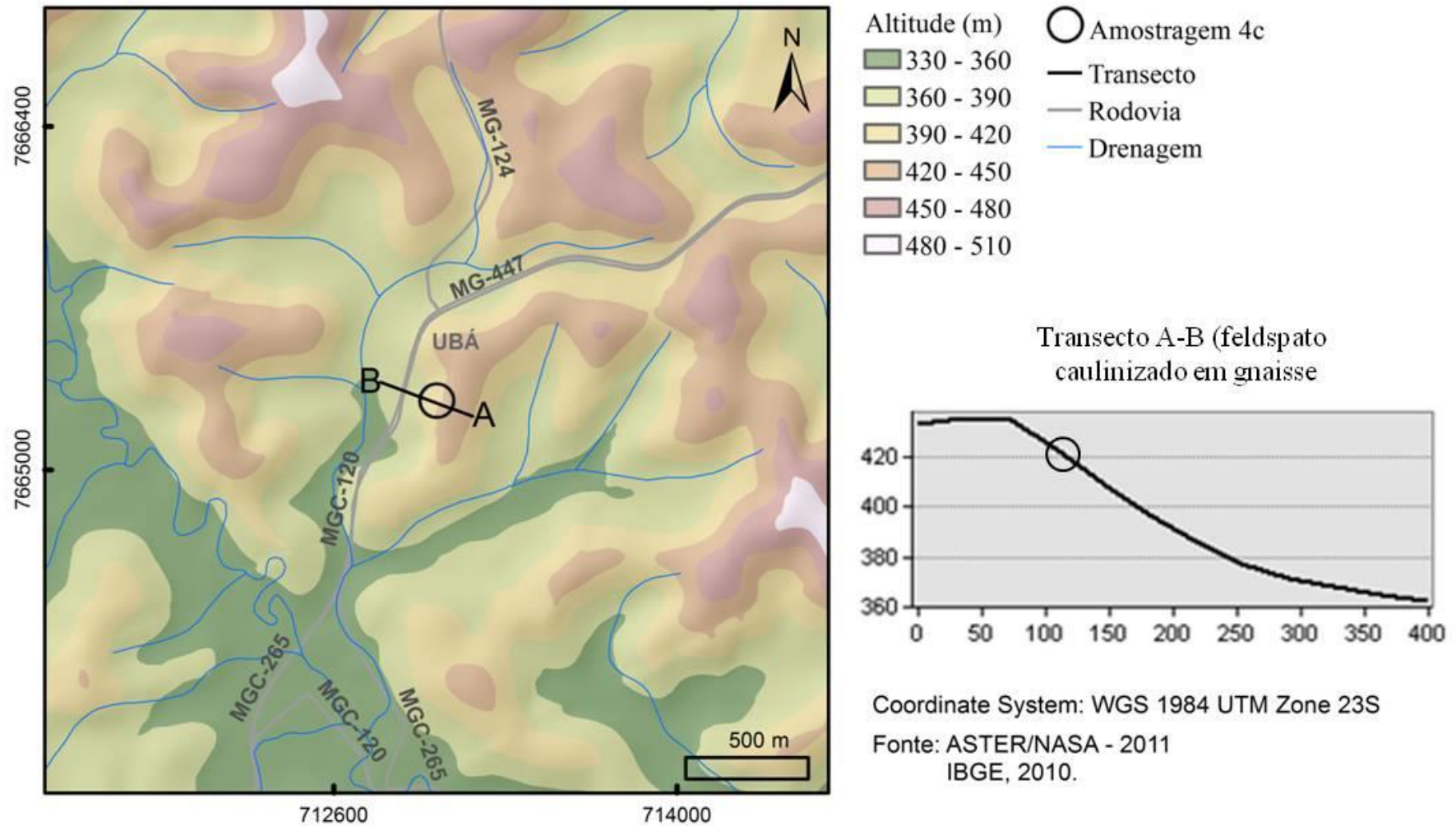


Figura 7: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 4c, saprolito de feldspato caulinizado em gnaiss.

A amostra 5c refere-se a um material argiloso proveniente do saprolito do diabásio. Tal amostra encontra-se no município de Viçosa-MG (20°45'8.09"S / 42°51'50.59"O). Os litótipos encontrados regionalmente compõe Ortognaisses bandados tipo tonalito-trondhjemitó-granodiorito (TTG), com intercalações de anfibolito e metaultramáfica (Riaciano/Paleoproterozoico -CODEMIG/CPRM, 2014). O material apresenta cor palha na camada externa (10TR 6/8) e cor creme na porção interior (10YR 7/3). O intemperismo esferoidal é bastante evidente e apresenta-se fortemente desenvolvido, como pode ser observado na Figura 08. O local de coleta da amostra foi um talude situado em uma vertente côncava. O local situa-se no contexto geomorfológico do Planalto de Viçosa, nos Planaltos do Leste de Minas. A amostra foi coletada a uma altitude de 775 m, onde o relevo é forte ondulado. Regionalmente predomina o relevo ondulado, com ocorrência de áreas suave ondulado à plana ao longo dos córregos e rios, excluindo-se os locais de cabeceiras de tais cursos d'água. A amostra foi coletada a uma profundidade de 1,10 m. A cobertura vegetal tem predomínio de gramíneas com e algumas arbustivas e arbóreas espaçadas. A amostra foi coletada em uma vertente côncava voltada para o norte, onde ocorre uma elevação com divisor de águas com sentido nordeste-sudoeste, a Figura 09 apresenta este contexto. O clima é do tipo temperado úmido com inverno seco e verão quente (Cwa), segundo a classificação de Köppen (DE SÁ JÚNIOR, 2009).



Figura 8: Amostra 5c – Material argiloso de saprolito de anfibolito.

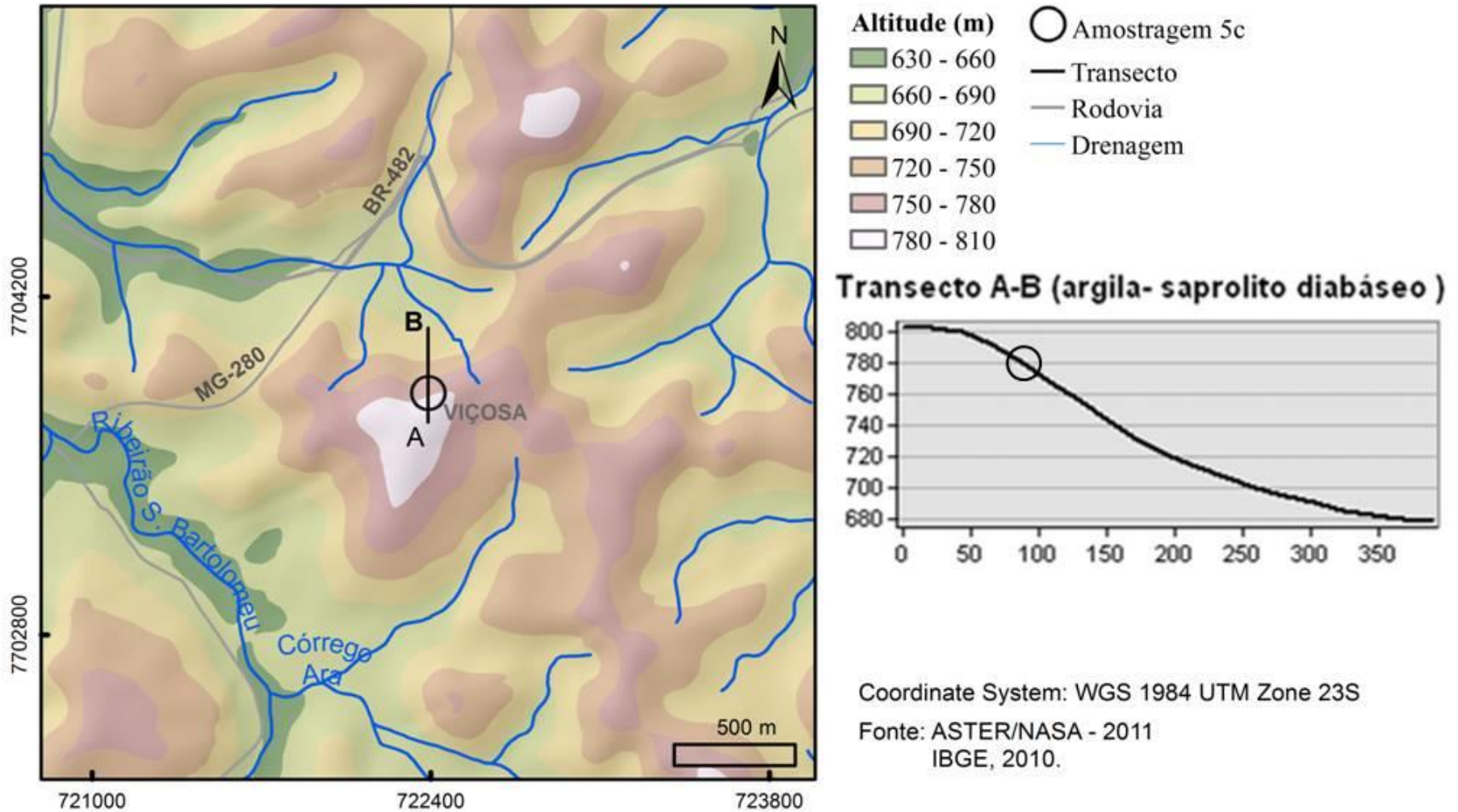


Figura 9: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 5c, caulim originado do diabásio.

A amostra 6c refere-se a um caulim de material de origem vulcanoclástico. Tal amostra encontra-se no município de Tiros-MG (19° 1'17.71"S / 45°57'41.28"O). Os litótipos encontrados regionalmente compõem as rochas do Grupo Mata da Corda, que é dividido nas Formações Patos (lavas kamafugíticas) e Capacete (rochas vulcanoclásticas, arenitos e conglomerados vulcânicos) (SGARBA, 2011), do período Cretáceo, Era Mesozóica. A amostra foi coletada de um afloramento de rocha vulcanoclástica bastante intemperizada, onde os clastos formam bolas de argila. A argila apresenta cor branca com leve tonalidade creme (7,5YR 7/2), como pode ser observado na Figura 10. O local de coleta da amostra foi uma área de corte de estrada onde ocorre intenso processo erosivo. Neste local configura-se um anfiteatro voltado para o sudeste e morros com linha de cumeada no sentido nordeste-sudeste, como pode ser observado na Figura 11. O local situa-se no contexto geomorfológico do Planalto Mata da Corda, divisor de águas das bacias dos rios São Francisco e Paraná. Extensos platôs alongados no sentido norte-sul com bordas escarpadas conformam as cotas mais elevadas que variam entre 1000 e 1150 m. Tais áreas são frequentemente recobertas por canga ferruginosa, outras áreas aplainadas encontram-se as margens dos cursos d'água, sendo predominante o relevo ondulado. A amostra foi coletada a uma altitude de 995 m. A cobertura vegetal tem predomínio de gramíneas e algumas arbustivas e arbóreas espaçadas. O clima é do tipo tropical ameno semi seco (NOVAIS, 2018).



Figura 10: Amostra 6c – Caulim formado de material vulcanoclástico, Grupo Mata da Corda, Formação Capacete.

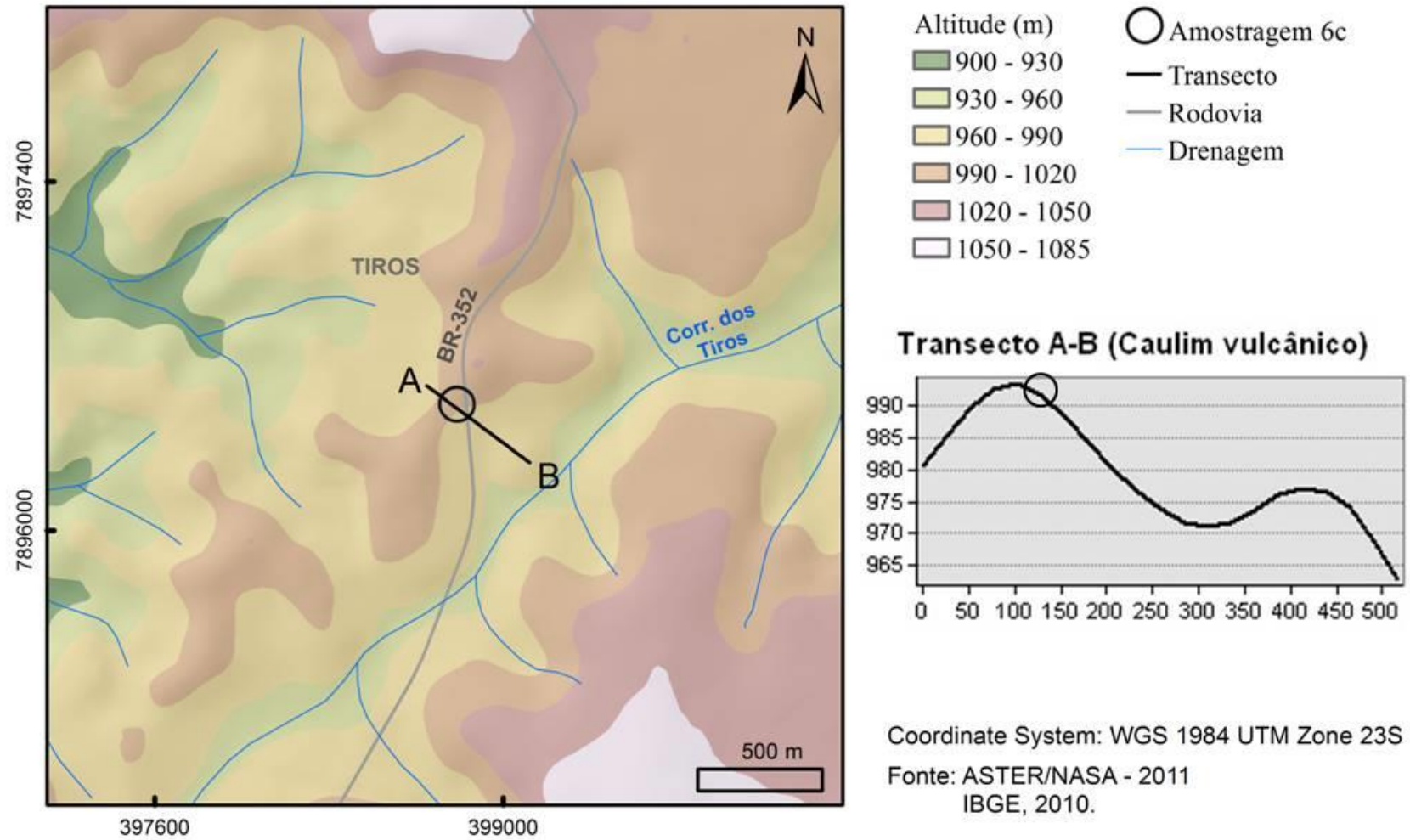


Figura 11: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de coleta da amostra 6c, caulim de material vulcanoclástico.

A amostra 7c foi gentilmente cedida pela Imerys Caulim do Pará, refere-se ao Caulim Arenoso do Rio Capim, mundialmente conhecido por sua pureza e suas nobres características, que permitem direcionar a produção para a indústria de celulose. A amostra foi coletada no município de Ipixuna do Pará-PA. O caulim do Rio Capim originou da deposição de rochas sedimentares aluminossilicatados do Cretáceo, Formação Itapecuru. Áreas lacustres e pantanosas de menor altimetria receberam o material erodido de tais rochas. Nesses ambientes o material passou por sucessivos processos de desferrificação o que proporcionou a formação de grandes depósitos de caulim (DA COSTA e MORAES, 1998). O material apresenta cor branca (5YR 8/1) e alguns grão de quartzo foram observados na fração areia. O contexto geomorfológico é o dos Tabuleiros Paraenses, onde ocorrem pediplanos recobertos. A mina de caulim encontra-se a uma altitude de 60 m, a Figura 12 representa o contexto local de coleta da amostra. O relevo é do tipo suave ondulado com o entorno ondulado nas áreas de maior altimetria e plano nas áreas de menores cotas (ao longo das planícies de inundação). Essa amostra é conhecida na literatura como caulim arenoso, esse tipo ocorre em profundidades que variam de 1 a 8 m. A vegetação natural da região é de floresta ombrófila densa e de clima tropical de monção (Am) com curto período seco, segundo a classificação de Köppen (DE ANDRADE, 2017).

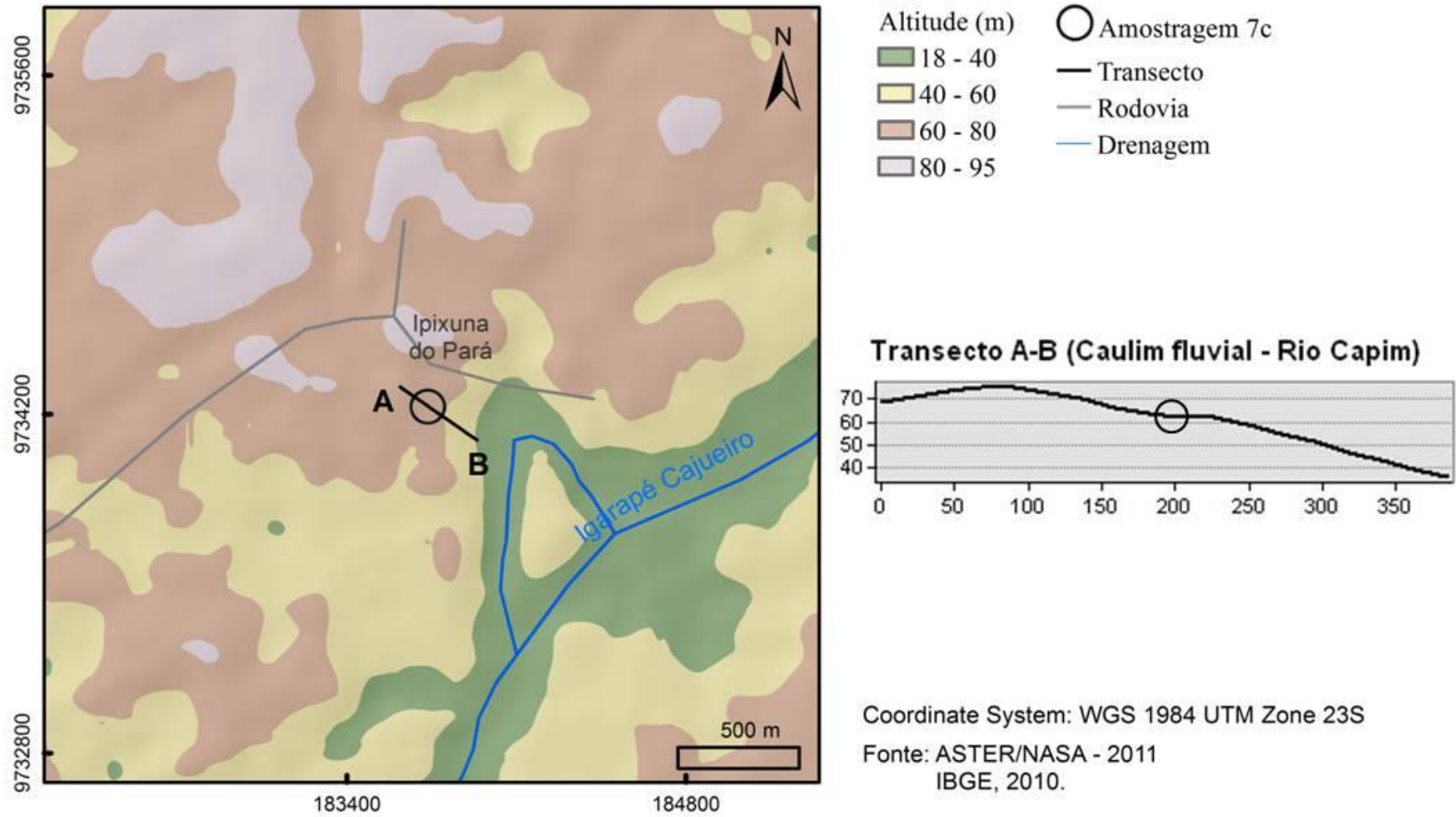


Figura 12: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico da região de origem da amostra 7c, caulim “arenoso” do Rio Capim.

As amostras 8c e 9c foram gentilmente cedidas pelo Professor Liovando M. da Costa, do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa. Tais amostras referem-se aos caulins padrão da Geórgia (EUA), que são diferenciadas pelo grau de ordem estrutural das caulinitas em *poorly crystallized KGa-2* (amostra 8c) e *well crystallized KGa-1* (amostra 9c). A amostra 9c, também conhecida como *soft kaolin*, tem origem em depósitos Cretáceos de materiais aluminossilicatados os quais passaram por sucessivos processos intempéricos e recristalização que permitiram elevado grau de pureza e ordem estrutural das caulinitas. Devido a esses processos de formação do caulim que não deixaram evidências de deposição e da ausência de fósseis se torna difícil precisar sobre toda a dinâmica de formação. Contudo, alguns autores acreditam que a formação ocorreu em ambiente deltaico. Já a amostra 8c, também conhecida como *hard kaolin*, refere-se a depósitos do Terciário de ambiente marinho com configurações próximas do que são hoje a costa marinha dos estados da Geórgia e da Carolina do Sul. Estudos mostram evidências como: fácies litológicas sedimentares do terciário; boa triagem de materiais; ajuste face a face das cristais de caulim; abundância de pirita; presença de opala-CT (lepispheres); zonas bioturbadas; presença de elementos traço e micro-fósseis marinhos (KOGEL, 2009). A Figura 13 retrata o atual contexto da região de origem das amostras, onde o relevo é predominante plano, com algumas locais do tipo suave ondulado.

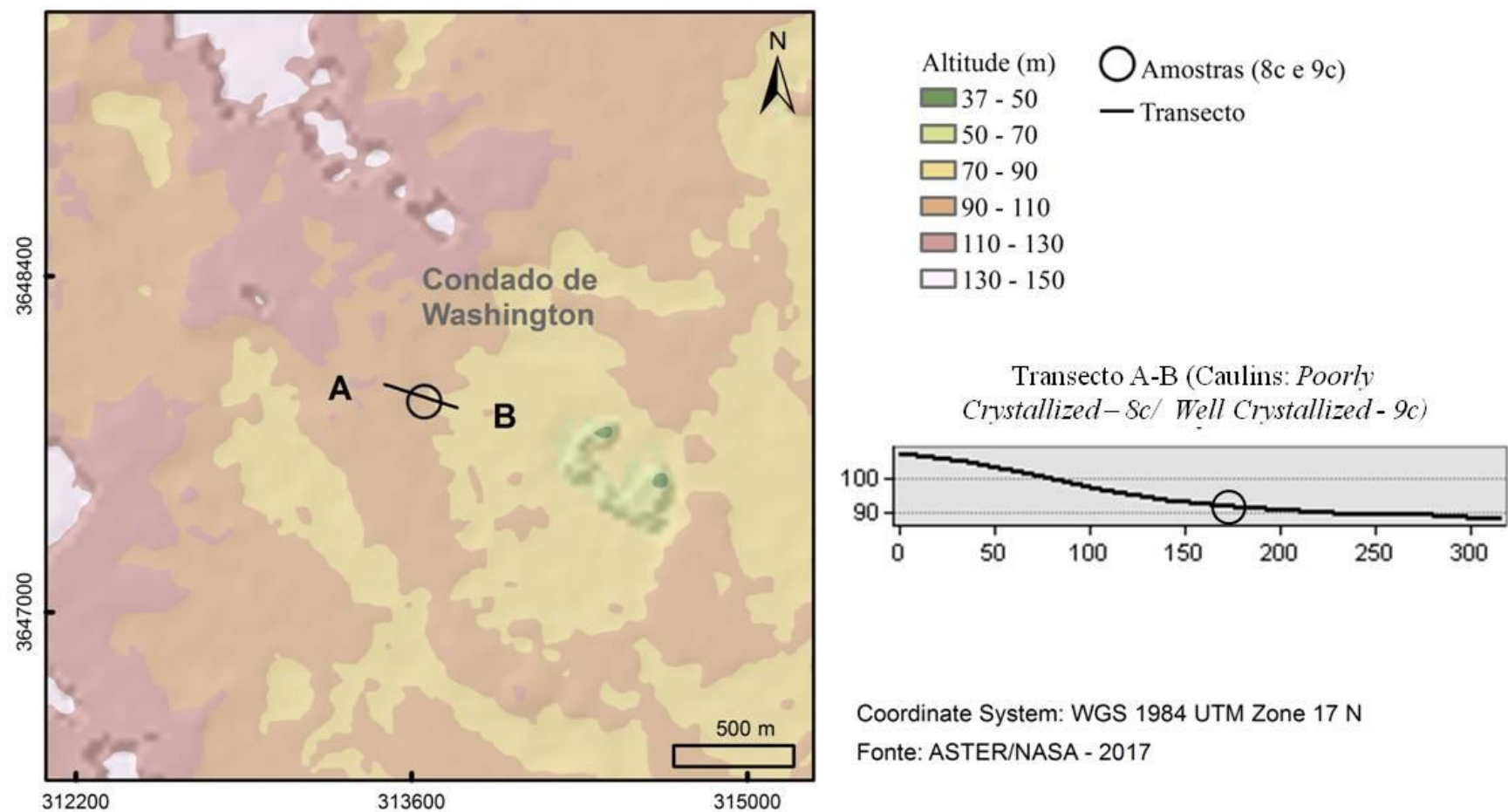


Figura 13: Modelo Digital de Elevação e transecto altimétrico do local de origem das amostras 8c e 9c (caulins da Geórgia, poorly crystallized e well crystallized, respectivamente).

Tabela 2: Resumo dos contextos de origem de cada amostra

Cód.	Coordenadas Geográficas WGS 84	Descrição	Altitude (metros)	Contexto geológico	Local
1c	21° 7'39.89"S 42°12'4.56"O	Caulim de veio hidrotermal	185	Região de transição de sedimentos clásticos inconsolidados do Quaternário e líotipos de granada-biotita, leucogranito, ou cinza, foliado do Ediacarano (Neoproterozóico) 0,63 bilhões de anos	Patrocínio do Muriaé - MG
2c	20°59'44.90"S 42°33'29.67"O	Caulim de ambiente hidromórfico	720	Área com indícios de flutuação do nível de base do lençol freático no contexto litológico de paragneisse com participação subordinada de biotita xisto do Ediacarano (Neoproterozóico) 0,63 bilhões de anos.	Rosário da Limeira - MG
3c	21° 1'52.69"S 42°49'47.75"O	Saprolito de feldspato caulinizado em contato com intrusão máfica	370	Ortognaisses granulíticos ácidos a básicos, com ortogneisse tonalítico subordinado do Riaciono (Paleoproterozóico) – 2,3 bilhões de anos.	Visconde do Rio Branco - MG
4c	21° 6'4.20"S 42°56'57.39"O	Saprolítico de feldspato caulinizado em gnaisse	420	Ortognaisses bandados tipo TTG, com intercalações de anfibolito e metaultramáfica do Riaciono (Paleoproterozóico) 2,3 bilhões de anos.	Ubá - MG
5c	20°45'8.09"S 42°51'50.59"O	Material Argiloso - saprolito anfibolito.	775	Ortognaisses bandados tipo TTG, com intercalações de anfibolito e metaultramáfica do Riaciono (Paleoproterozóico) 2,3 bilhões de anos.	Viçosa - MG
6c	19° 1'17.71"S 45°57'41.28"O	Caulim originado de material vulcânico	995	Grupo Mata da Corda: lavas, piroclásticas, arenito cinerítico em região de contato litológico com o Grupo Areado: arenito, siltito, folhelho, conglomerado (Ambos do Cretáceo - Fanerozóico) 0,14 bilhões de anos.	Tiros - MG
7c	2°49'36.47"S 47°52'54.98"O	Caulim depósitos sedimentares - Rio Capim	60	Rochas sedimentares aluminossilicatados do Cretáceo, Formação Itapecuru.	Ipixuna do Pará - PA
8c	32°57'12.00"N 82°59'37.00"O	Caulim <i>Poorly Crystallized</i>	90	Depósitos Terciários.	Geórgia - EUA
9c	32°57'12.00"N 82°59'37.00"O	Caulim <i>Well Crystallized</i>	90	Depósitos Cretáceos.	Geórgia - EUA

2.2. Separação de frações

Pesaram-se 25 g, por amostra, de terra fina seca ao ar (TFSA). As amostras foram acondicionadas em recipientes hermeticamente fechados juntamente com 150 mL de solução de LiOH 0,1 mol L⁻¹, em seguida as amostras foram agitadas durante 16 horas em agitador horizontal, a 150 ciclos por minuto. Após a agitação, passou-se o material em peneira de 53 µm, na sequência transferiu-se o material para provetas de 1 L e completou-se até o volume de 1 L com solução de LiOH 0,5 mmol L⁻¹. Em meio básico o Li funciona como dispersante das partículas.

As partículas foram suspensas em provetas de 1 L a partir da agitação da mistura durante 10 segundos. A sedimentação das partículas baseia-se na equação de Stokes (1851, *apud*. SOUKUP *et al.* 2008). O princípio de sedimentação da Lei de Stokes para a separação das frações silte e argila relaciona o tamanho da partícula com a velocidade de sedimentação (SOUKUP *et al.*, 2008). Como margem de segurança considerou-se 2 cm para sifonar a fração argila.

Após o sifonamento da argila, o material foi colocado em estufas de circulação e renovação de ar, a uma temperatura de 50° C, para redução do volume de água. Posteriormente, o material foi congelado e depois liofilizado. A argila seca de cada amostra foi então submetida às análises ou pré-tratamentos.

2.3. Remoção de óxidos de ferro

As fontes de ferro nos solos constituem-se de diversos minerais primários ferromagnesianos, destacando-se os piroxênios, anfibólios, granada, epídoto, olivinas e biotitas. Quando estes minerais estão sujeitos às condições de uma atmosfera ácida

e oxidante iniciam-se os processos intempéricos de caráter hidrolítico e oxidante. Diante das novas condições o Fe tende a assumir a forma trivalente e ocupar diferentes óxidos e hidróxidos de Fe, que influenciam as características físicas e químicas do solo.

O método de remoção de óxidos utilizado foi o de extração total de óxidos de Fe de Coffin (1963), adaptado para 5 repetições.

No que se refere à extração total de óxidos de Fe são sugeridos alguns métodos que utilizam o ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), dentre eles tem-se os trabalhos de Aguilera e Jackson (1953), Mehra e Jackson (1960) e Mckeague e Day (1966). Em linhas gerais, os autores destacam que o ditionito é empregado como redutor do Fe e o citrato atua como quelante do Fe^{II}. Além disso, Aguilera e Jackson (1953) entenderam que a função do bicarbonato seria elevar o pH e o de ácido cítrico entraria na solução para se ajustar o pH em torno de 7,3. Enquanto o banho-maria a 80 °C durante 15 minutos serviria como um catalisador das reações químicas. Este valor de pH foi atribuído pensando-se que nessas condições se evitaria: a destruição de camadas de Fe dos silicatos; a liberação de S elementar e nem a formação de FeS precipitado, além de haver um valor ótimo de potencial redox para o Fe.

Contudo, Coffin (1963) demonstrou que a extração dos óxidos de ferro poderia se dar a partir de uma adaptação do método original, sem maiores prejuízos e por meio de um método mais simples. Os resultados de seus estudos foram que a extração poderia ser realizada utilizando-se uma solução de 5% de ditionito com 0,2 mol L⁻¹ de citrato, ajustado a um pH de 4,75 e a uma temperatura de 50 °C durante 30 minutos. O autor chegou a tais resultados a partir de experimentos que envolveram nove tipos de solos de diferentes regiões, os quais foram submetidos a testes variados

em relação a: concentrações de reagentes em solução, temperaturas e tempo em banho-maria.

2.4. Análise química e processamento dos dados

2.4.1. Análise química total – ICP-MS, ICP-OES

Essa análise foi realizada após a separação de frações, em que as amostras de argila natural e desferrificadas foram submetidas ao diagnóstico dos elementos listados na Tabela 3. A abertura total e análise dos elementos foram feitas pelo laboratório SGS GEOSOL Laboratórios Ltda.

Tabela 3: Análise química total e limites de detecção por elemento/equipamento.

Análise	Equipamento	Limite de detecção	Análise	Equipamento	Limite de detecção
Al ₂ O ₃	ICP-OES	0,01%	Ga	ICP-MS	0,10 ppm
CaO	ICP-OES	0,01%	Gd	ICP-MS	0,05 ppm
Cr ₂ O ₃	ICP-OES	0,01%	Hf	ICP-MS	0,05 ppm
Fe ₂ O ₃	ICP-OES	0,01%	Ho	ICP-MS	0,05 ppm
K ₂ O	ICP-OES	0,01%	La	ICP-MS	0,10 ppm
MgO	ICP-OES	0,01%	Lu	ICP-MS	0,05 ppm
MnO	ICP-OES	0,01%	Mo	ICP-MS	2,00 ppm
Na ₂ O	ICP-OES	0,01%	Nb	ICP-MS	0,05 ppm
P ₂ O ₅	ICP-OES	0,01%	Nd	ICP-MS	0,05 ppm
SiO ₂	ICP-OES	0,01%	Ni	ICP-MS	5,00 ppm
TiO ₂	ICP-OES	0,01%	Pr	ICP-MS	0,05 ppm
Ba	ICP-OES	10,00 ppm	Rb	ICP-MS	0,20 ppm
Zn	ICP-OES	5,00 ppm	Sm	ICP-MS	0,10 ppm
Zr	ICP-OES	10,00 ppm	Sn	ICP-MS	0,30 ppm
V	ICP-OES	5,00 ppm	Ta	ICP-MS	0,30 ppm
Sr	ICP-OES	10,00 ppm	Tb	ICP-MS	0,05 ppm
Ce	ICP-MS	0,10 ppm	Th	ICP-MS	0,10 ppm
Co	ICP-MS	0,05 ppm	Tl	ICP-MS	0,50 ppm
Cs	ICP-MS	0,05 ppm	Tm	ICP-MS	0,05 ppm
Cu	ICP-MS	5,00 ppm	U	ICP-MS	0,05 ppm
Dy	ICP-MS	0,05 ppm	W	ICP-MS	0,05 ppm
Er	ICP-MS	0,05 ppm	Y	ICP-MS	0,05 ppm
Eu	ICP-MS	0,05 ppm	Yb	ICP-MS	0,10 ppm

2.4.2. Comparação dos dados químicos

Os dados da análise total das argilas foram comparados aos dados das médias totais de rochas graníticas da crosta terrestre, com exceção da amostra 5c (argila saprolito do diabásio) a qual a relação foi estabelecida com a média das rochas basálticas da crosta terrestre. Nessa relação, utilizou-se o *Geoaccumulation Index* (Igeo). O Igeo foi inicialmente criado por Müller em 1979 como padrão para concentrações global de metais em argilitos. Contudo, este índice ainda é bastante utilizado para fins de avaliação de acumulação de metais em diversos estudos (BARBIERI, 2016). O Igeo é calculado da seguinte maneira:

$$Igeo = \log_2(Cn/1,5*Bn) \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

Cn: concentração do elemento na amostra

Bn: valor geoquímico de *background*

1,5: constante

A constante no denominador fornece uma margem de segurança, pois permite analisar flutuações naturais nas amostras analisadas. Já o \log_2 nos fornece uma função logarítmica binária em que magnitudes negativas e positivas podem ser observadas.

Além disso, foi realizada uma análise de correlação Pearson. O intuito foi verificar o grau de associação entre as variáveis.

2.5. Identificação Mineralógica por Difração de Raios X

A identificação mineralógica foi realizada por meio da técnica de difratometria de raios X (DRX). Tal procedimento foi aplicado nas amostras de argila após a separação de frações. Uma nova leitura por DRX foi realizada depois da remoção de óxidos, em lâmina escavada para identificação do índice de Hinckley (1962).

A difração de raios X só se caracteriza como coerente se algumas condições geométricas expressas pela Lei de Bragg forem satisfeitas (DUTRA e GOMES, 1984), a equação de Bragg (Equação 1) permite calcular o valor das distâncias interplanares nos planos cristalinos (valor d).

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen}\theta} \quad \text{Equação 4.}$$

onde:

λ = comprimento de onda da radiação X (monocromática)

θ = ângulo incidente

n = n.º de ordem de difração (número inteiro)

d = distância interplanar

Através da Lei de Bragg é possível calcular a distância entre planos, d [h k l], já que esta se baseia no princípio de que os raios difratados por um conjunto de planos atômicos (h k l) só serão detectados se a interferência entre os raios difratados dos diferentes planos for construtiva. Esta interferência construtiva só se dará quando a diferença de percurso for múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente (λ), desta forma os máximos e mínimos incidentes ficarão sempre em fase. Assim, os reflexos

construtivos só ocorrerem para determinados valores de Θ , gerando reflexos de diversas ordens $n = 1, n = 2, n = 3$ e etc. Como os valores de Θ e λ são conhecidos pode-se calcular a distância d [h k l], uma vez os valores de n serão deduzidos do difratograma.

Sabendo que cada mineral tem valores de d específicos torna possível por meio de comparação destes valores com os valores a serem obtidos pelo difratograma determinar quais os minerais que estarão presentes nas amostras (CHEN, 1977).

A difratometria de raios X foi realizada nas amostras da fração argila no equipamento PAN analytical X'Pert, de radiação $\text{CoK}\alpha$ e ângulo de varredura de 4 a $70^\circ 2\theta$, velocidade de varredura de $0,2^\circ 2\theta \text{ seg}^{-1}$, a uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

2.6. Índice de Hinckley – grau de ordem estrutural das caulinitas

A metodologia adotada para verificar o grau de ordem estrutural das caulinitas foi a de Hinckley (1962). Trata-se de um índice de avaliação qualitativa que decorre de um princípio numérico fundamentado em medidas das intensidades dos picos de Bragg e no *background* adjacente. Este índice é calculado conforme a equação 5, em que os picos $1\bar{1}0$ (4,37 Å) e $1\bar{1}1$ (4,19 Å) são somados e dividido pela altura extraída da medição entre o background e o pico $1\bar{1}0$ (4,37 Å). Segundo Hinckley (1962), este índice pode variar de 0,2 (caulinitas com menor grau estrutural) até 1,5 (caulinitas com maior grau estrutural). Abaixo pode ser observado a equação e seus parâmetros ilustrados na figura 15:

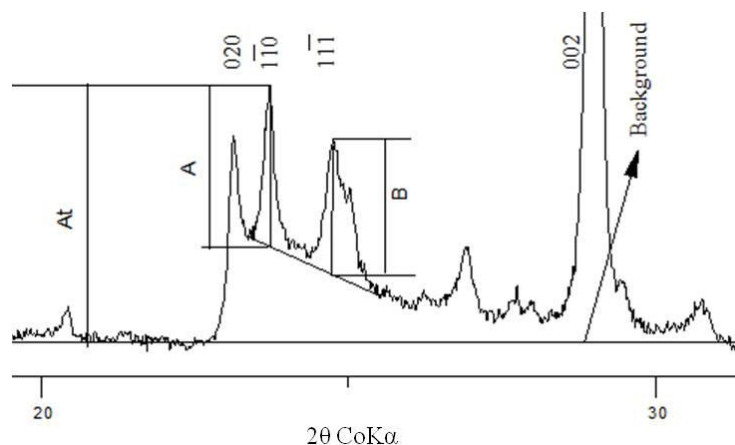


Figura 14: Difratograma de raios X e os parâmetros para o cálculo do índice de Hinckley.

$$\text{Índice de Hinckley} = \frac{A+B}{At} \quad \text{Equação 5.}$$

2.7. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que faz imagens de sólidos em escalas microscópicas que podem atingir um poder de aumento de até cem mil vezes. As imagens possuem características tridimensionais que possibilitam a obtenção de informações topográficas e de superfície das estruturas escaneadas. A maioria dos equipamentos de MEV permite a movimentação da amostra nas direções x , y e z , além da rotação do eixo vertical em quase 90° . Tais características possibilitam uma análise mais acurada da amostra (WHITE, 2008).

O MEV possui um feixe focal de elétrons altamente preciso que promove a varredura da amostra ponto a ponto. A interação deste feixe com a superfície da amostra promove a formação de vários tipos de sinais que são coletados e transformados em pulsos de elétrons, estes são usados, célula a célula, na formação de uma imagem em um tubo de raios catódicos (WHITE, 2008).

No entanto, este feixe de elétrons que atinge a superfície da amostra deve ter um meio de saída para que a amostra não seja destruída tanto pelas colisões como, também, pelo aumento de carga elétrica por área na amostra. Tal aumento de carga ainda desencadeia problemas de escurecimentos na imagem, que é denominado como fenômeno de *charging*. Dessa forma, foi utilizado um capeamento da amostra com um condutor de ouro. Este revestimento teve a espessura possível com cerca de 10 nm. Dessa maneira, torna-se possível a aquisição de imagens de qualidade e sem obscurecimento morfológico da amostra (WHITE, 2008).

O equipamento utilizado foi Zeiss modelo LEO 430i que possui um detector de retroespalhamento acoplado ao espectrômetro de dispersão de raios X (*SEM-EDS: Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray Spectrometry*). Quando o feixe de elétrons atinge elétrons das camadas de um dado elemento ocorre uma perda de energia do elétron incidente que equivale à energia de ligação da camada K, L ou M. Nesse processo ocorre a liberação de elétron(s) de tal(is) camada(s). Esta diferença de energias produz, então, raios X característicos ou a liberação de elétron Auger. Estes raios característicos podem ser utilizados na identificação dos elementos de uma dada amostra (WHITE, 2008).

As imagens foram produzidas a partir de feixes secundários de elétrons. Estes são produzidos por meio da interação dos elétrons com os átomos da amostra através de colisões inelásticas dos elétrons incidentes com os elétrons externos de ligação. A energia dissipada apresenta valores inferiores a 50 eV (WHITE, 2008). Estes elétrons são capturados por um detector de baixa energia para a formação das imagens.

3. Resultados

3.1. Química das argilas dos caulins

Os resultados das análises químicas totais da fração argila natural pode ser visualizada na Tabela 4. Na Tabela 5 estão dispostos os dados das amostras de argila desferrificada. Em sequência, a Tabela 6 apresenta a matriz de correlação Pearson da análise química total das amostras de argila natural:

Tabela 4: Análise química total, ICP – OES e ICP-MS.

Elemento químico	Amostras (µg/g)										
	1c	2c	3c	4c	5c	6c	7c	8c	9c	Granito*	Basalto **
Na	222,6	148,4	370,9	148,4	148,4	296,7	3560,9	148,4	222,6	28400	18700
K	2905,4	3818,6	2573,4	1660,2	747,1	7305,1	83,0	581,1	415,1	25200	8300
Rb	17,0	18,3	10,8	10,1	8,5	241,3	4,8	1,8	0,6	110	38
Cs	0,8	0,3	0,2	0,5	0,9	5,1	0,1	0,2	0,1	2	1,1
Mg	120,6	361,8	120,6	-	2472,3	4643,0	60,3	180,9	60,3	9400	45500
Ca	-	-	-	-	571,7	-	-	-	-	25300	72000
Sr	33,0	10,0	34,0	45,0	30,0	12,0	56,0	55,0	61,0	440	452
Ba	78,0	81,0	457,0	115,0	260,0	145,0	40,0	76,0	58,0	420	315
Y	31,9	15,2	109,9	178,9	70,9	29,0	13,0	20,5	9,9	35	21
La	244,5	107,3	256,0	234,2	48,6	48,7	176,6	51,7	24,9	45	6,1
Ce	17,1	135,2	113,5	40,5	106,6	22,3	288,1	82,9	74,0	81	16
Pr	33,4	17,5	47,7	38,9	17,1	17,2	24,4	9,0	11,2	7,7	2,7
Nd	118,4	48,8	164,6	140,1	81,8	72,7	63,1	29,2	60,9	33	14
Sm	16,7	6,6	30,0	29,3	18,4	10,8	6,1	4,4	16,5	8,8	4,3
Eu	3,3	1,8	9,9	7,5	5,3	2,7	1,1	1,1	3,0	1,4	1,5
Gd	10,3	4,4	25,0	32,0	16,1	8,2	3,5	4,0	10,2	8,8	6,2
Tb	1,3	0,7	3,7	4,9	2,3	1,0	0,4	0,6	1,2	1,4	1,1
Dy	6,9	4,3	22,2	30,5	13,6	5,4	2,4	3,9	4,5	6,3	5,9
Ho	1,3	0,7	4,1	6,1	2,8	1,0	0,5	0,8	0,5	1,8	1,4
Er	3,8	2,0	11,0	16,8	7,7	2,8	1,3	2,1	0,9	3,5	3,6
Tm	0,5	0,3	1,4	2,2	1,0	0,3	0,2	0,3	0,1	0,3	0,6
Yb	3,2	1,9	8,5	14,2	6,4	2,3	1,6	1,8	0,7	3,5	3,2
Lu	0,5	0,3	1,2	2,1	0,9	0,4	0,2	0,3	0,1	1,1	0,55
Th	4,4	1,3	15,1	6,7	9,9	2,3	43,7	15,6	40,6	8,5	3,5
U	2,4	0,5	0,3	6,0	1,0	1,0	1,9	3,5	2,6	3	0,75
Ti	59,93	4255	240	120	7192	2517	4435	11687	10548	3400	11400
Zr	-	15,0	-	-	237,0	63,0	169,0	63,0	126,0	140	120
Hf	-	0,4	-	-	6,9	1,6	5,1	2,3	4,4	2,3	1,5
V	15,0	131,0	13,0	52,0	494,0	65,0	46,0	90,0	198,0	88	255
Nb	4,6	4,4	3,8	21,1	9,3	10,9	23,8	35,4	37,2	20	20
Ta	0,7	-	0,1	3,9	0,8	0,4	1,5	2,1	2,1	3,6	0,8
Cr	136,8	136,8	68,4	68,4	136,8	547,3	136,8	136,8	68,4	22	185
Mo	-	-	-	-	-	-	-	5,0	2,0	1	1,5
W	-	-	-	0,9	-	-	2,3	3,0	2,7	1,3	0,9
Mn	-	-	-	-	774,4	-	-	-	-	540	1750
Fe	4266	8533	2658	2028	135336	20703	3217	6784	1609	29600	86000
Co	13,4	0,9	20,2	5,2	33,4	23,9	1,0	12,1	2,2	7	47
Ni	50,0	26,0	67,0	23,0	359,0	1833,0	23,0	54,0	23,0	15	145
Cu	7,0	27,0	10,0	13,0	374,0	52,0	14,0	21,0	17,0	30	94
Zn	56,0	14,0	18,0	46,0	56,0	77,0	25,0	53,0	10,0	60	118
Al	195608	191956	167452	201853	149458	157820	197619	195132	195767	82000	82800
Ga	50,9	54,4	35,3	75,3	43,1	18,4	34,9	73,5	53,5	17	18
Tl	1,2	0,6	-	-	-	-	-	-	-	0,72	0,21
Si	217337	217992	186536	223273	171954	207148	220843	201399	200091	314000	235500
Sn	0,6	0,7	1,2	0,6	2,5	2,7	1,9	6,0	5,9	1,5	1,5
P	130,9	130,9	392,8	305,5	3883,9	-	218,2	87,3	174,6	920	1130
LOI (%)	14,4	14,0	22,6	16,3	14,4	21,3	15,5	15,2	16,6	-	-

* Média da concentração de elementos químicos em rochas graníticas na crosta Terrestre (TUREKIAN; WEDEPOHL e VINOGRADOV, 1962 *apud* FAURE, 1991). ** Média da concentração de elementos químicos em rochas basálticas na crosta Terrestre, dados utilizados apenas para as relações com a amostra 5c – argila de diabásio (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961 *apud* FAURE, 1991). As células vazias se devem ao resultado ser abaixo do limite de detecção.

Tabela 5: Análise química total da fração argila desferrificada e relação Si/Al, Si/Al+Fe e Si/Al+Fe+Ti.

Elemento químico	Amostras (µg/g)								
	1d	2d	3d	4d	5d	6d	7d	8d	9d
Si	217852	211682	195090	219160	200745	196679	202334	191818	196679
Al	211115	191480	176132	197672	165177	156762	180736	185870	193438
Fe	1539	6714	1399	1539	25249	17695	2588	5246	1679
Ti	779	4375	240	120	4315	2517	3955	10308	9589
Na	1484	1484	30491	1410	29897	38725	24407	22849	23740
K	3320	3902	2822	1577	913	7056	83	581	415
Rb	16,7	18,1	12,1	9,2	10,4	244,5	4	1,7	0,6
Cs	0,72	0,26	0,14	0,31	1,05	5	0,09	0,15	<0,05
Mg	181	482	121	0	2412	4100	0	121	0
Ca	0	0	0	0	100	0	0	0	0
Sr	38	12	15	17	10	5	27	51	59
Ba	68	82	422	101	60	93	38	65	51
Y	10,06	8,93	67,94	57,38	9,75	13,16	11,79	7,18	8,25
La	183,4	105,2	234,4	143,5	40,3	9,9	164,8	47,2	21,8
Ce	7,9	115,3	111	26,8	31,9	12,5	273,1	78,8	70,5
Pr	10,88	15,39	37,7	18,78	10,58	4	22,98	8,55	11,02
Nd	28,5	38,9	122,1	57,3	38,5	16,6	58,4	26,8	58,5
Sm	3,6	4,9	20,8	11,8	6,2	2,9	5,6	3,7	15
Eu	1	1,35	7,54	2,45	1,41	0,76	0,97	0,99	2,86
Gd	3,08	2,88	15,58	11,32	4,18	2,74	3,08	2,76	9,87
Tb	0,38	0,49	2,44	1,86	0,53	0,4	0,38	0,35	1,09
Dy	2,18	2,87	13,93	11,36	2,83	2,24	2,13	1,92	4,24
Ho	0,4	0,45	2,59	2,17	0,45	0,46	0,46	0,33	0,43
Er	1,02	1,21	7,02	6,27	1,13	1,58	1,29	1	0,84
Tm	0,14	0,14	0,9	0,92	0,12	0,23	0,21	0,11	0,1
Yb	0,9	1	5,5	5,8	1	1,4	1,5	0,8	0,5
Lu	0,13	0,12	0,75	0,86	0,12	0,2	0,22	0,12	0,06
Th	2,7	0,8	14,9	3,9	2,5	1,4	39,3	14	37,2
U	0,38	0,23	0,25	3,46	0,81	0,99	1,69	1,7	2,17
Zr	10	10	10	10	235	59	151	53	112
Hf	0	0,11	0	0	6,98	1,46	4,83	2,49	4,09
V	5	52	10	22	58	38	32	63	146
Nb	2,58	3	2,51	15,41	6,87	10,47	21,37	33,66	35,25
Ta	0,41	0,05	0,05	3,78	0,61	0,36	1,18	2,17	2,06
Cr	0	0	68	68	68	274	137	137	68
Mo	0	0	0	0	0	0	0	4	2
W	0,1	1,3	0,1	0,1	7,7	0,2	0,8	2,3	2,2
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Co	2,8	3,4	22,2	12,3	16,2	11,5	1,2	9,9	8,2
Ni	44	32	76	46	166	82	10	47	28
Cu	1	26	9	10	213	38	9	18	17
Zn	48	16	33	47	80	65	24	58	20
Ga	50,7	51,7	31,9	77,4	25,6	18,1	32,8	71,7	49,6
Tl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	0,3	0,8	0,9	0,7	0,7	2,2	1,5	5,6	4,8
P	87	131	262	175	218	0	175	87	131
LOI (%)	14,27	13,78	20,06	14,88	16,80	18,47	18,07	19,31	19,42
Si/Al	0,99	1,06	1,06	1,07	1,17	1,21	1,08	0,99	0,98
Si/Al+Fe	0,99	1,04	1,06	1,06	1,09	1,14	1,07	0,98	0,97

Si/Al+Fe+ Ti	0,99	1,03	1,06	1,06	1,07	1,13	1,06	0,95	0,95
---------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Em destaque elementos que podem substituir o Al^{3+} nos octaedros, conforme dados de raios iônicos de Ahrens (1952) *apud* Faure (1991) e Pauling (1927) *apud* Faure (1991).

3.2. Mineralogia das argilas dos caulins

Os minerais identificados nas amostras de argila foram caulinita, haloisita, ilita, gibbsita, anatásio, goethita e hematita. Abaixo são apresentados os difratogramas de raios X das amostras:

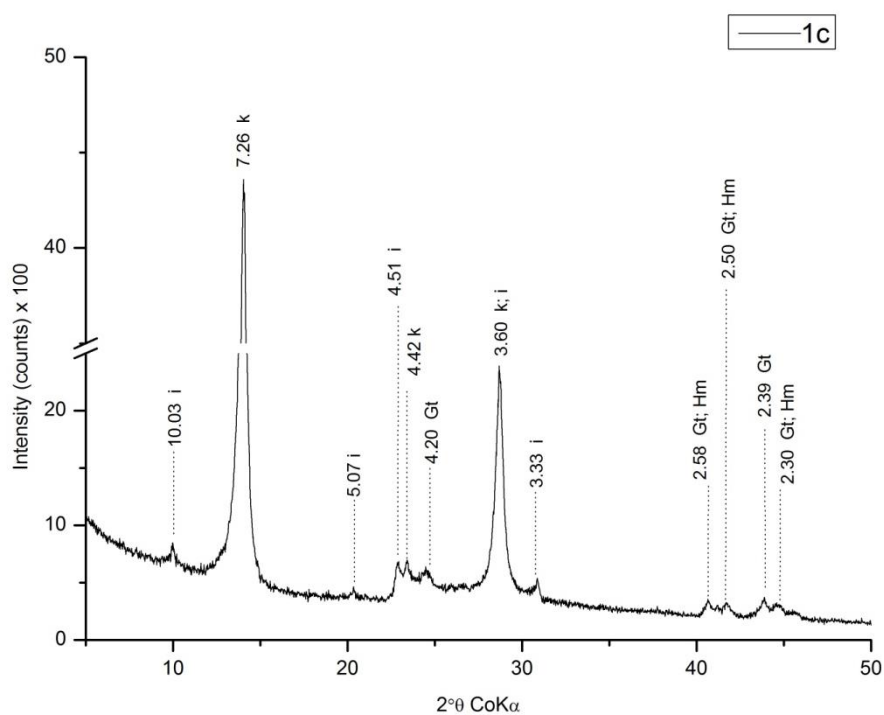


Figura 15: Difratograma de raios X da amostra 1c (i = ilita; k = caulinita; Gt = goethita; Hm = Hematita).

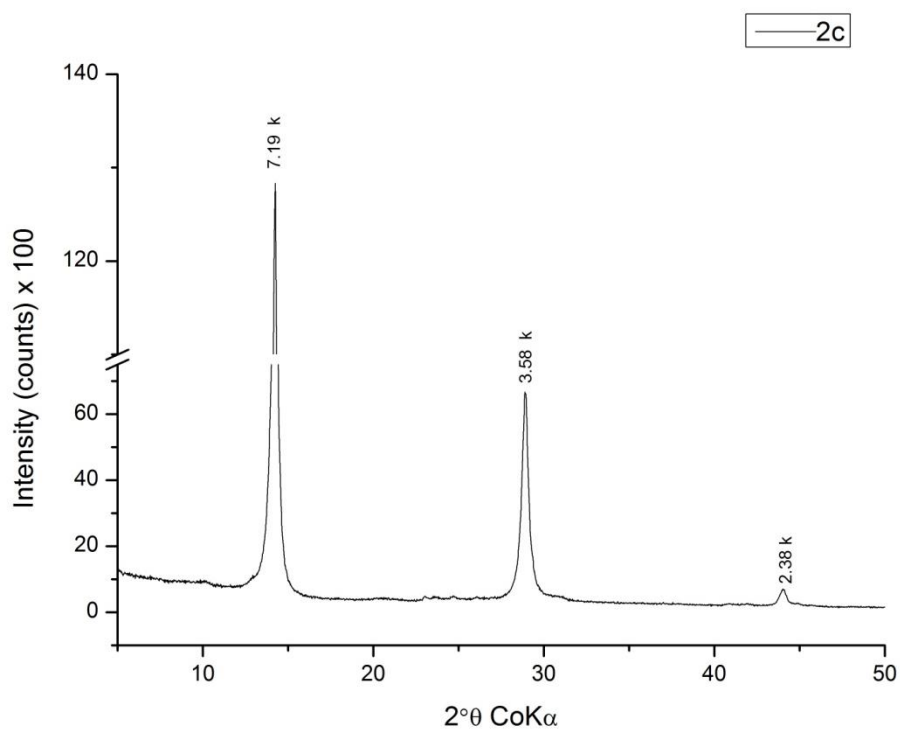


Figura 16: Difratoograma de raios X da amostra 2c (k = caulinita).

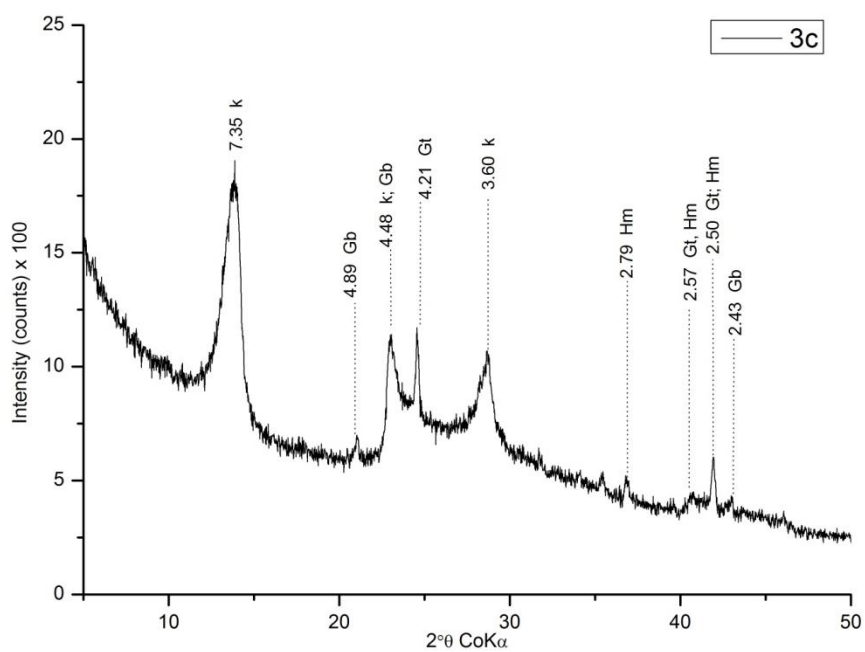


Figura 17: Difratoograma de raios X da amostra 3c (k = caulinita; Gb = gibbsita; Gt = goethita; Hm = Hematita).

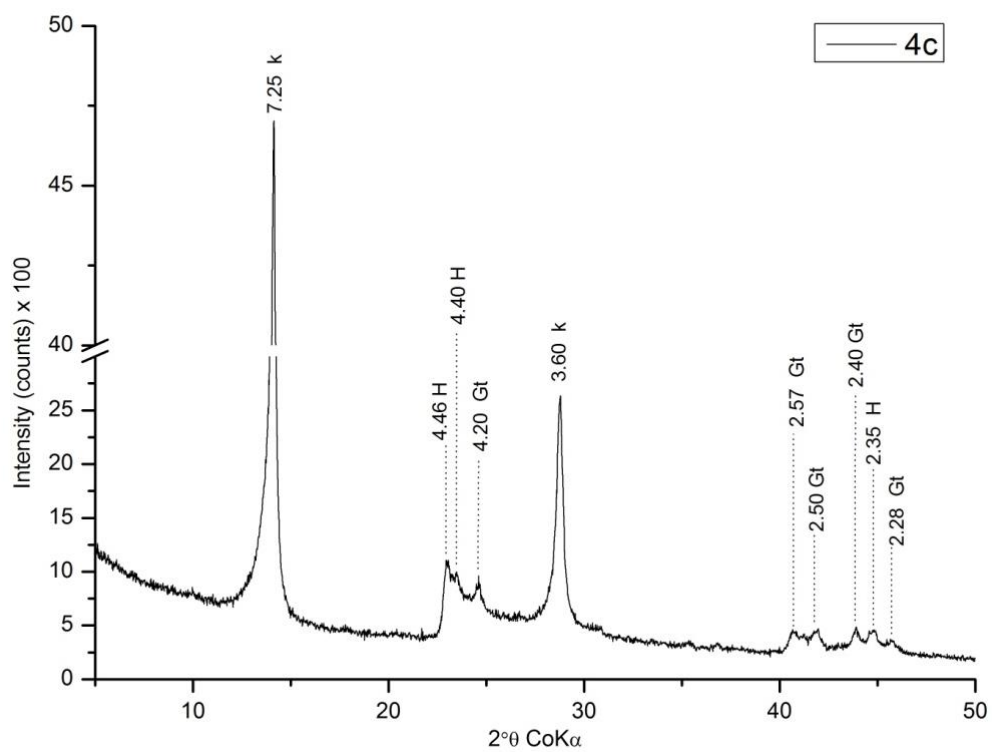


Figura 18: Difratoograma de raios X da amostra 4c (k = caulinita; H = haloisita; Gt = goethita).

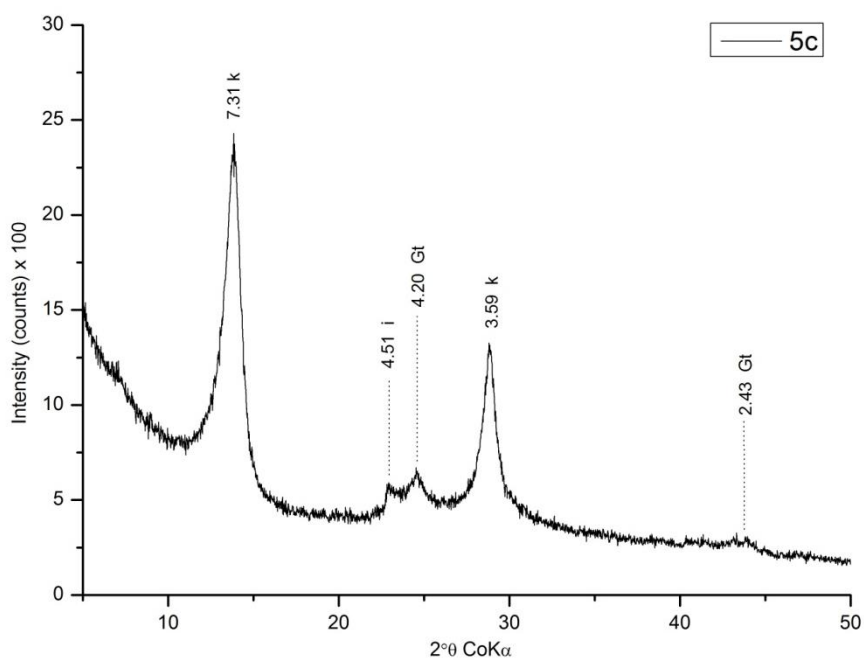


Figura 19: Difratoograma de raios X da amostra 5c (k = caulinita; i = ilita; Gt = goethita).

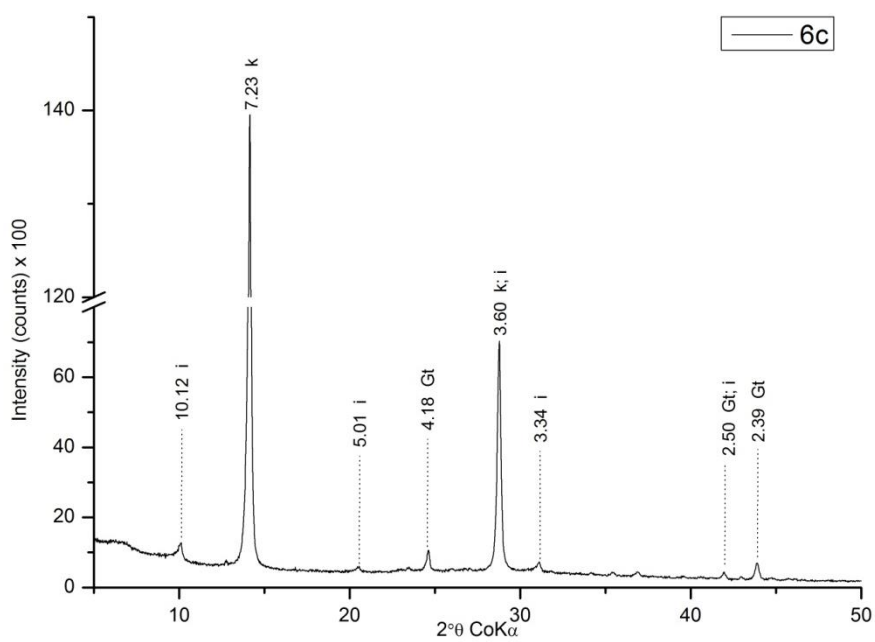


Figura 20: Difratoograma de raios X da amostra 6c (i = illita; k = caulinita; Gt = goethita).

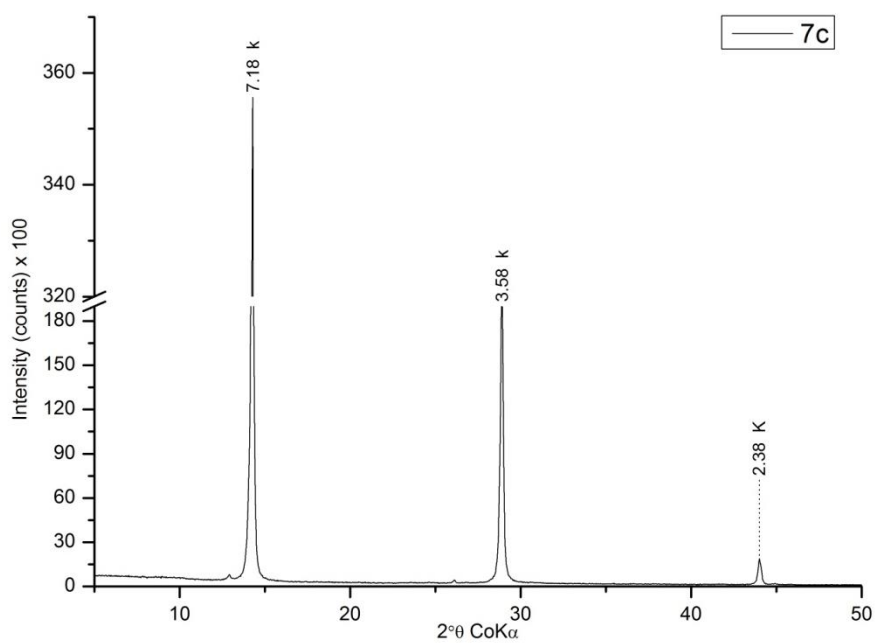


Figura 21: Difratoograma de raios X da amostra 7c (k = caulinita).

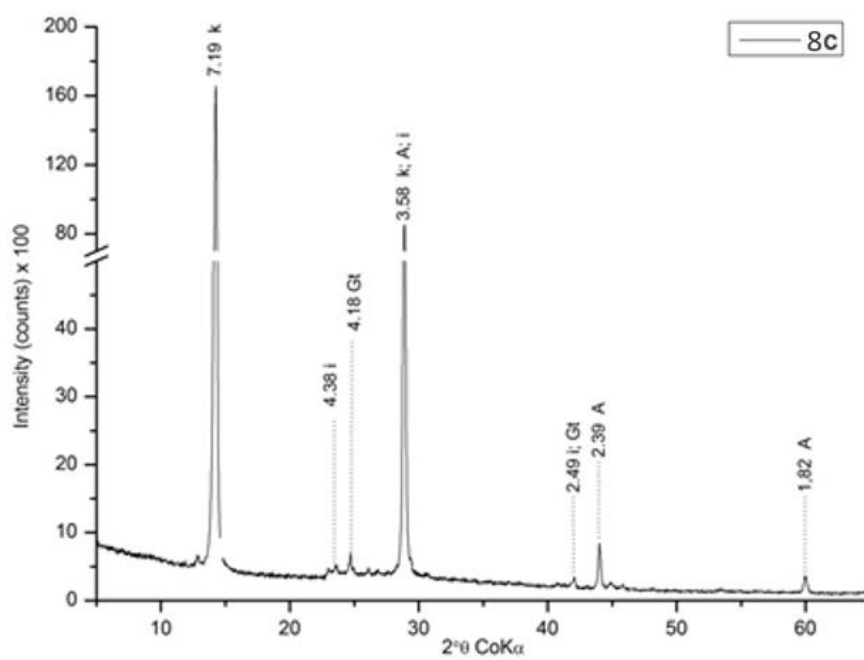


Figura 22: Difratoograma de raios X da amostra 8c (k = caulinita; A = anatásio).

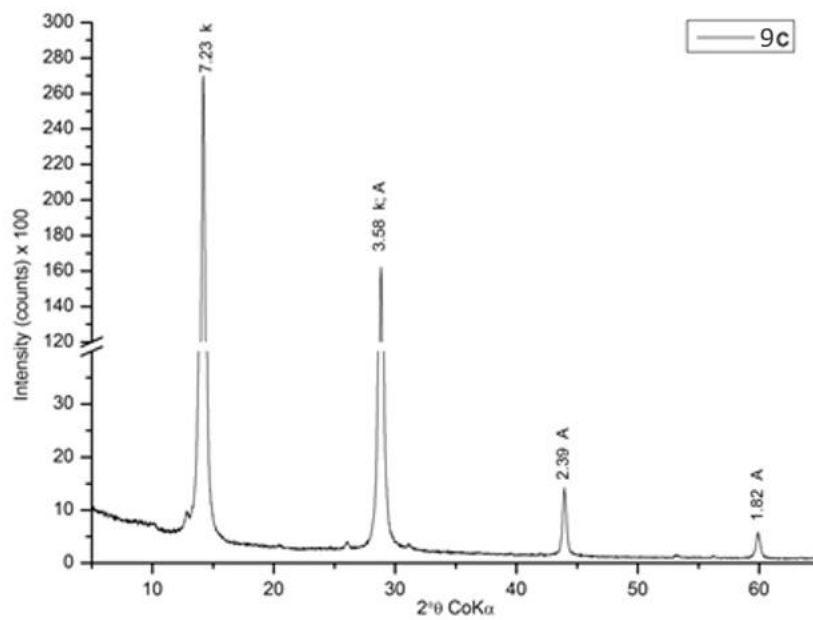


Figura 23: Difratoograma de raios X da amostra 9c (i = illita; k = caulinita; Gt = goethita; A = anatásio).

3.3. Morfologia das argilas dos caulins e grau de ordem estrutural

Abaixo são apresentadas algumas imagens da análise morfológica das caulinitas, realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura:

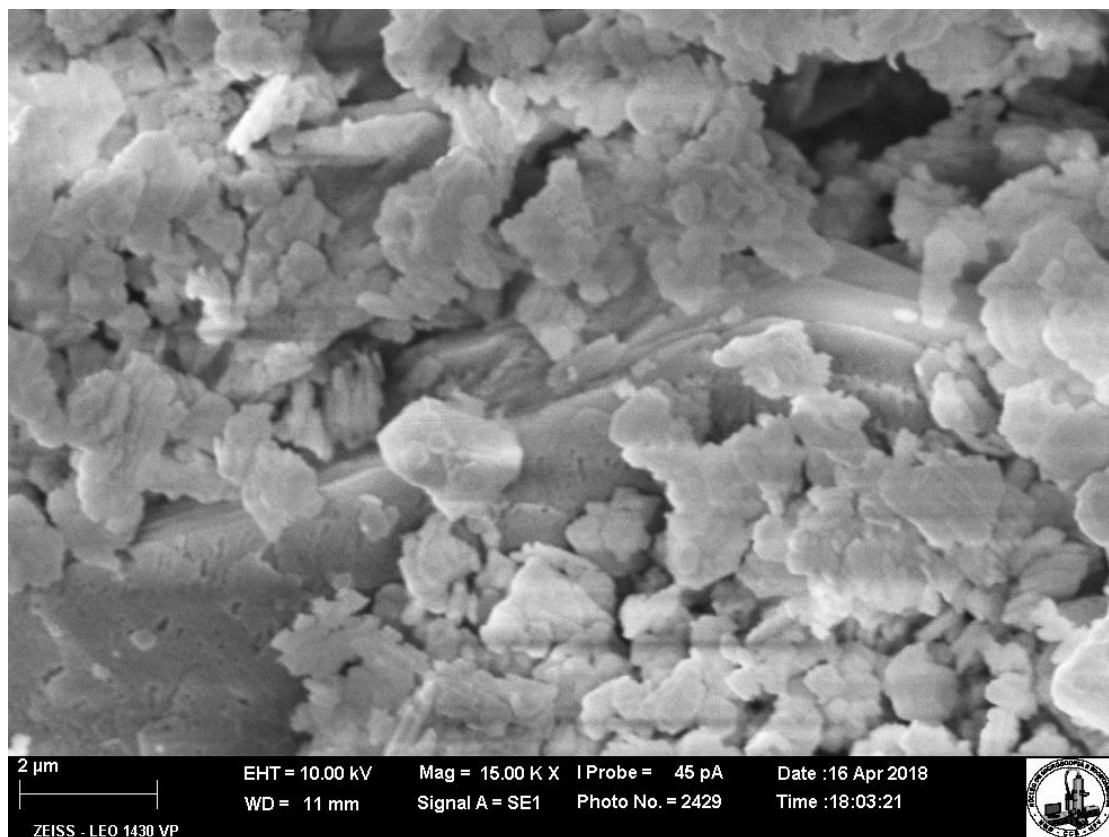


Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 9c (argilas do caulim da Geórgia - well crystallized): cristais euédricos hexagonais.

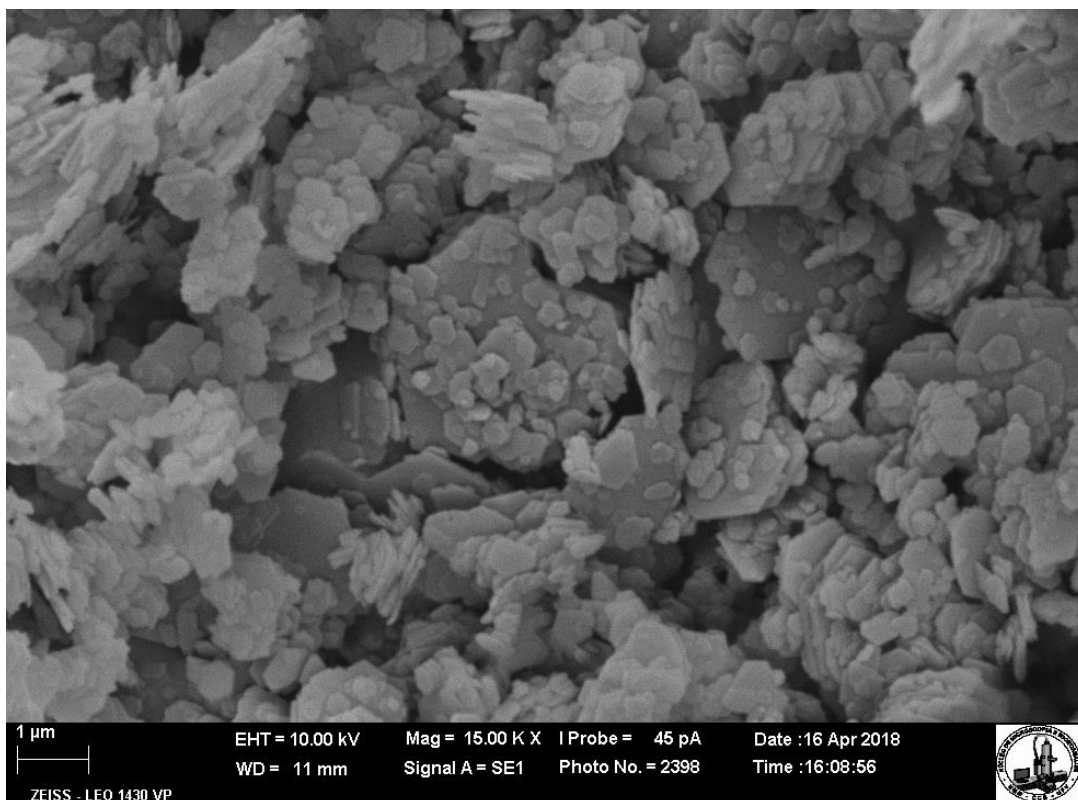


Figura 25: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 7c (argilas do caulim “arenoso” do Rio Capim): cristais euédricos hexagonais.

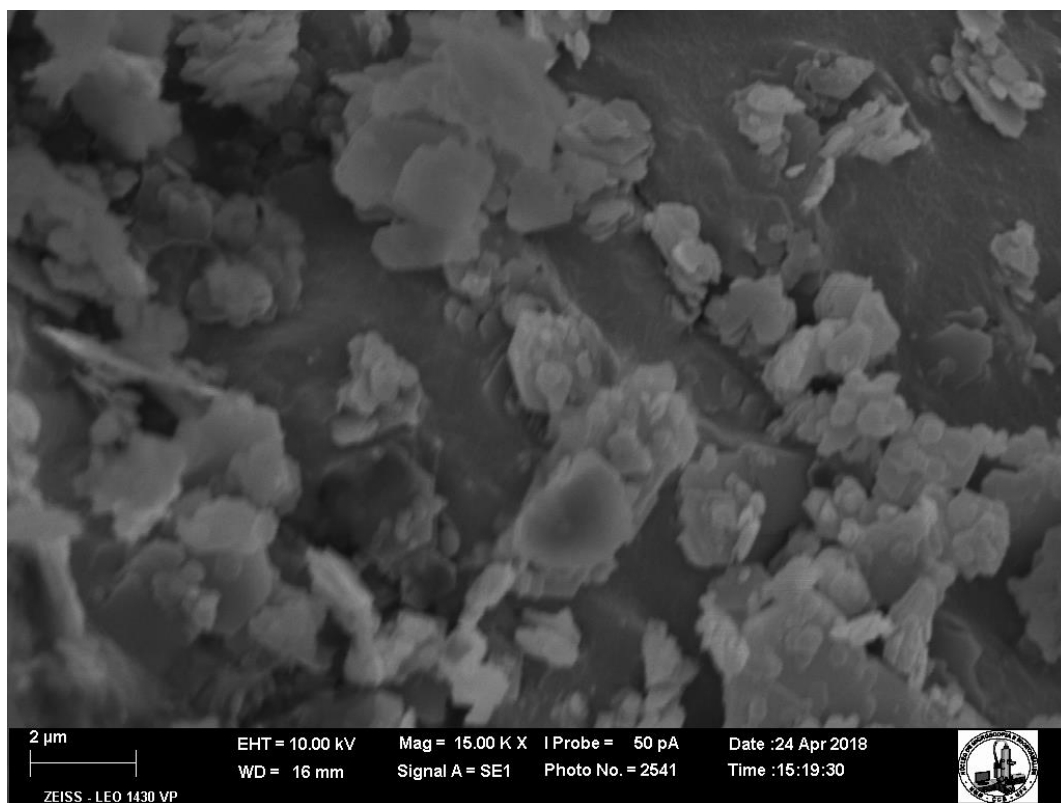


Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 6c (argilas originadas de material vulcanoclástico): cristais hexagonais ligeiramente deformados.

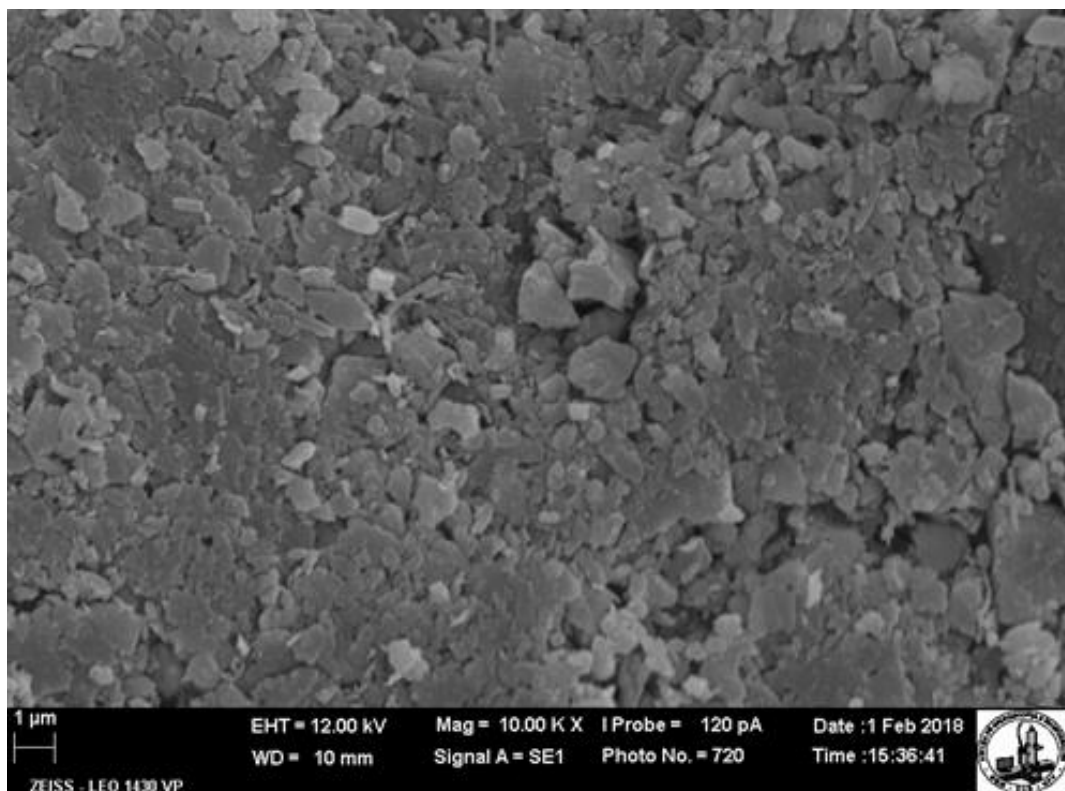


Figura 27: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 1c (argilas retiradas de veio hidrotermal): cristais pseudo-hexagonais, estruturas subédricas.

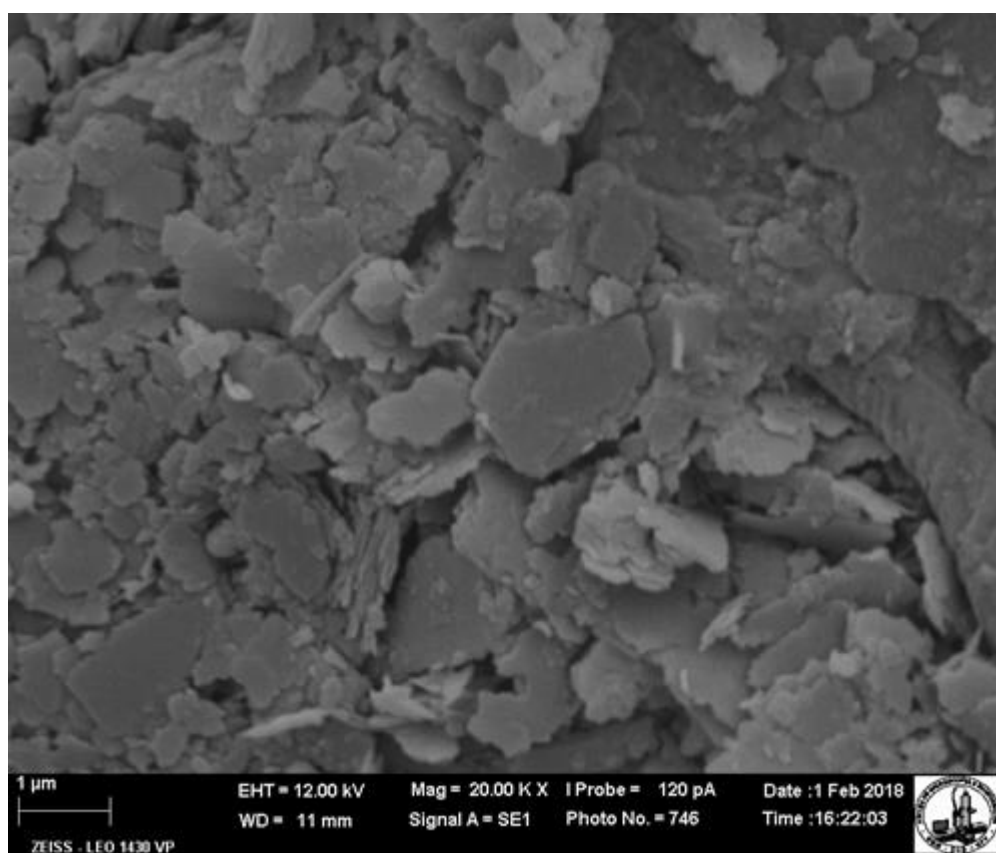


Figura 28: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 2c (argilas originadas em ambiente hidromórfico): cristais pseudo-hexagonais, estruturas subédricas desgastadas.

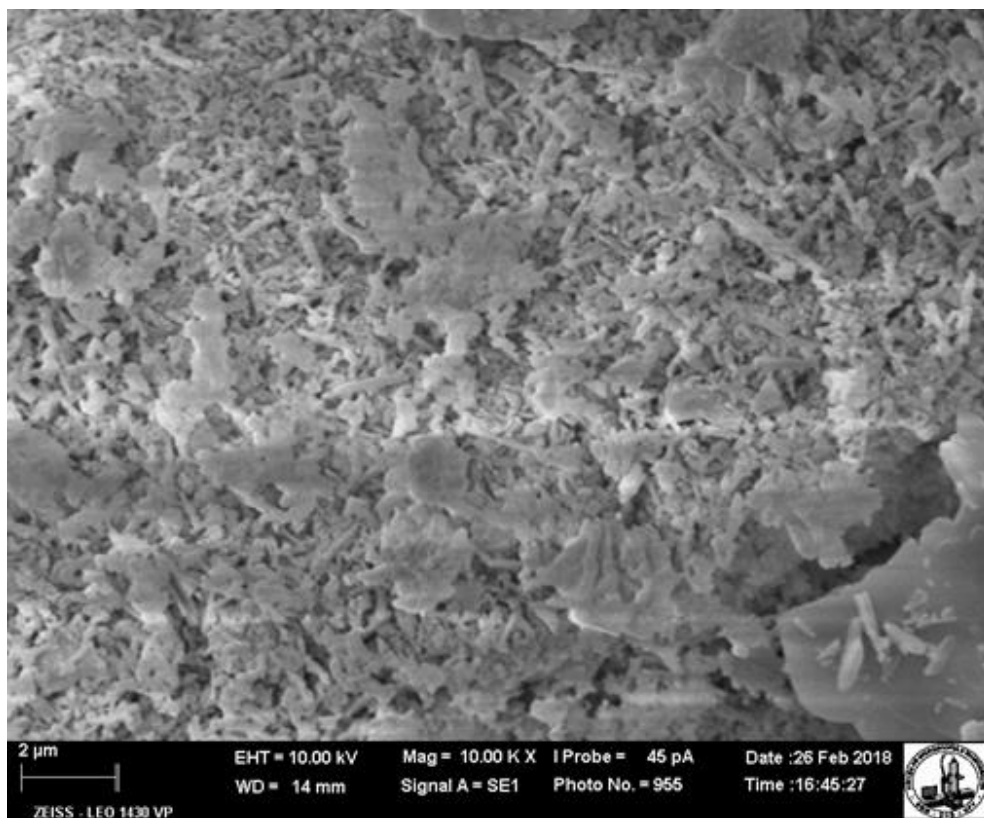


Figura 29: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 3c (argila de feldspato caulinizado com presença de intrusão máfica): caulinitas subbédricas e óxidos na forma de nanorods.

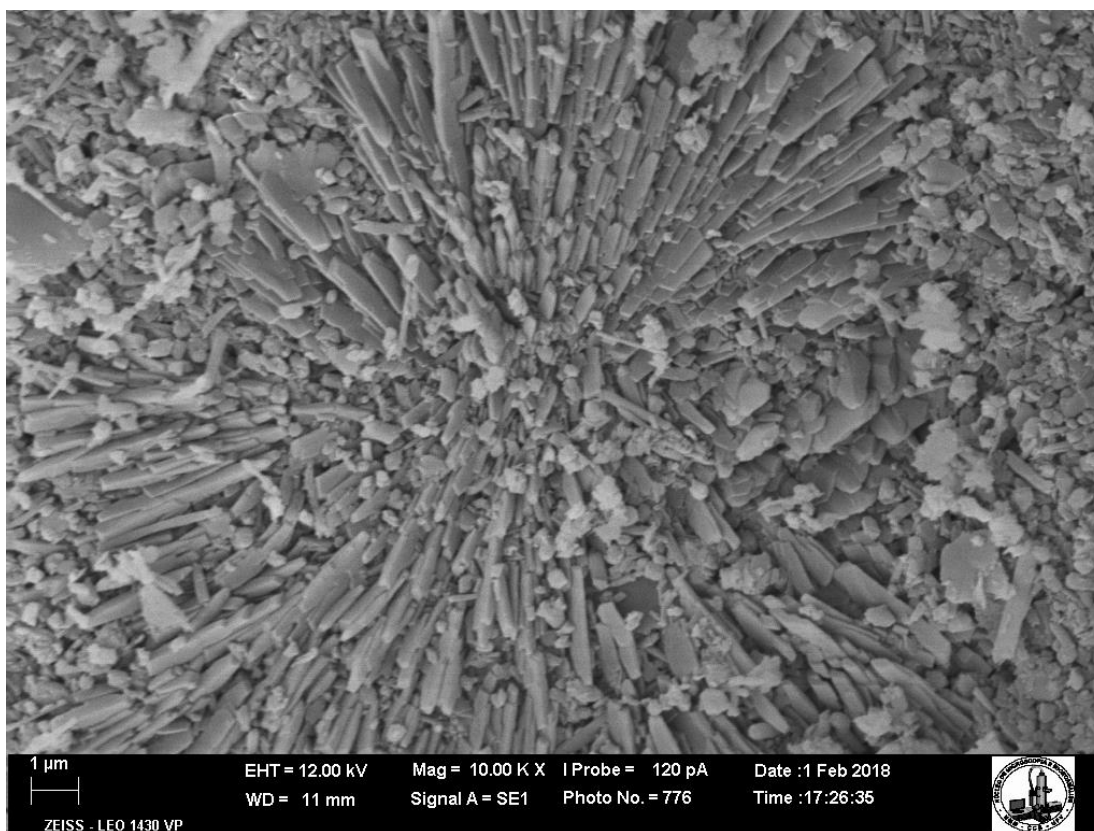


Figura 30: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 4c (argila originada de feldspato): cristais de caulinita subbédricas e haloisitas tubulares.

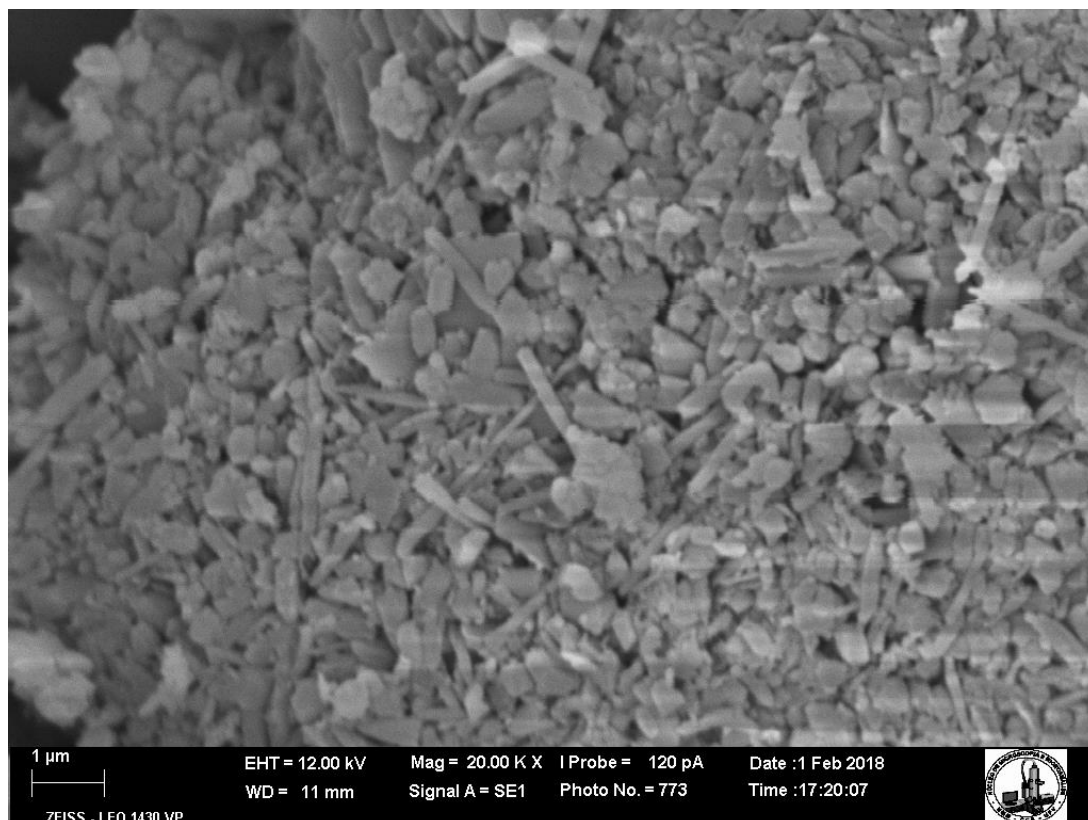


Figura 31: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 4c (argila de caulim de feldspato): cristais de caulinita subédricos e haloisitas tubulares.



Figura 32: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 5c (argila de anfíbrito caulinizado): cristais subédricos, às vezes com bordas quebradas e ângulos acentuados.

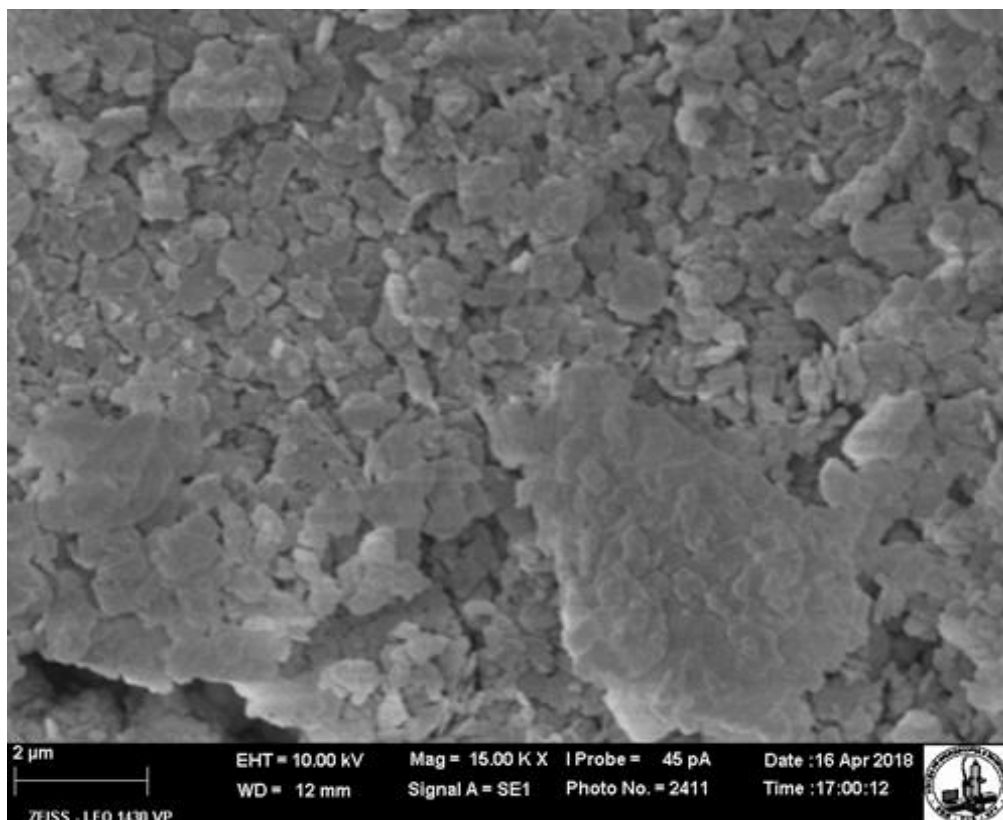


Figura 33: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 8c (argilas do caulim da Geórgia, poorly crystallized): cristais de caulinita subédricos com suas bordas arredondadas.

A Tabela 7, abaixo, apresenta o grau de ordem estrutural das amostras segundo o Índice de Hinckley:

Tabela 7: Grau de ordem estrutural das caulinitas conforme índice de Hinckley (Classes do grau de ordem estrutural: 0,2 a 0,6 – Baixo; 0,6 a 1,0 Médio; 1 a 1,5 Alto).

Amostra	Grau de ordem estrutural	índice de Hinckley
1d	Médio	0,67
2d	Médio	0,85
3d	Baixo	0,29
4d	Baixo	0,47
5d	Baixo	0,28
6d	Alto	1,02
7d	Alto	1,17
8d	Baixo	0,38
9d	Alto	1,26

4. Discussão

4.1. Química das argilas dos caulins

A partir da leitura da Tabela 6 fica evidente a elevada correlação positiva entre os ETR+Y e destes com o Ba. Por outro lado, esses elementos exibiram correlação negativa em relação ao Ti e Sn. Dentre os ETR, o Ce apresentou anomalia negativa (como será apresentado no item 4.1.3. (Elementos Terras Raras e Ítrio), o que implicou em um comportamento distinto em relação às redundâncias dos demais ETR+Y. No que se refere à correlação negativa do Ti, este comportamento se deve, em parte, à natureza de três amostras que têm por característica baixas concentrações de Ti. A amostra 1c de origem hidrotermal tem por característica apresentar baixos teores de Ti (DILL, 2016), já as amostras 3c e 4c são, predominantemente, caulins formados a partir do intemperismo do feldspato, este grupo mineral apresenta baixas concentrações de Ti (VAN DER PLAS, 2011). Apesar do contexto litológico de rochas ácidas e do Ti ser um litófilo, as particularidades dessas amostras (1c, 3c e 4c) fazem com que o Ti se comporte como um elemento traço. Já as amostras 7c, 8c e 9c quando comparadas com as amostras apresentaram elevadas concentrações de Ti e, relativa, redução das concentrações de Y+ETR. Isso, também, implicou em correlações antagônicas entre esses elementos.

Foram marcantes as correlações negativas entre o Sn vs. Ba e Y+ETR. Os ETR+Y se destacaram devido aos padrões de ocorrência nas diferentes amostras. Esse comportamento será elucidado nas curvas de normalização pelo condrito, como será apresentado no item 3.1.3. Elementos Terras Raras e Ítrio.

Como era de se esperar, Si e Al apresentaram elevada correlação positiva. Esses elementos apresentaram correlações negativas com V, Fe, Co, Cu, Na, K, Rb

e Cs. Dentre estes elementos apenas V, Fe e Co podem substituir isomorficamente o Al^{3+} nas estruturas octaédricas. Já os alcalinos são elementos de grande raio iônico, incapazes de substituir isomorficamente os elementos formadores dos minerais secundários, além de apresentarem elevada mobilidade.

Os cátions de Al liberados por meio de processos intempéricos tendem a coordenar 6 moléculas de água. Estas moléculas tendem a se desprotonar e é formado o primeiro monomero, $AlOH(H_2O)_5^{2+}$. Estes íons têm forte tendência a polimerizarem e a primeira sequência é a $Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$. Posteriormente cadeias maiores são formadas. Uma característica dessas estruturas são as pontes duplas de OH^- , onde esses pares de íons são compartilhados com octaedros adjacentes. Na medida em que este arranjo aumenta ocorre uma contração de sua geometria que envolve três bordas de octaedros independentes e, então, uma camada de anéis hexagonais coalescentes é formada em um plano. Esta estrutura é típica da gibbsita, de outros hidróxidos de alumínio e, também, como parte das estruturas de argilominerais. O Al participa ativamente de reações químicas e seu comportamento se dá em função da baixa solubilidade de seus compostos (WEDEPOHL, 1978).

Os picos, de altas intensidades, dispostos nos difratogramas de raios X nos indicam (de forma semiquantitativa) a concentração dos minerais de caulinita nas amostras. Isso nos possibilita entender que os ambientes de formação das amostras analisadas não apresentam taxas de lixiviação do H_2SiO_4 superiores àquelas necessárias para a formação da caulinita. Desse modo, a formação de copolímeros de Si-Al tornou possível a gênese da caulinita.

No caso do V^{3+} a substituição pode ter origem no mineral primário, nas micas. Neste caso a manifestação deste elemento nas caulinitas seria uma herança que perpetuou ao longo dos processos pedogenéticos. Wedepohl (1978) apresenta

estudos onde foi identificada a manifestação de V^{3+} em cloritas e montmorilonitas. Além disso, o autor revela que o V^{3+} pode ocorrer como constituinte menor nos piroxênios, magnetitas, anfibólios e biotitas. Outra manifestação relevante do vanádio seria na sua forma pentavalente, em que o elemento apresentaria elevada similaridade com os fosfatos e arsenatos. Assim, as similaridades do Fe^{3+} e P^{5+} com as formas trivalente e pentavalente do vanádio nos possibilita entender as maiores concentrações deste elemento na amostra 5c (argila proveniente da alteração do anfíbolito, conforme Tabela 4). De maneira a contribuir com este raciocínio, a amostra 5d (argila desferrificada) apresentou uma acentuada redução do V em relação à amostra 5c (cerca de 90%). As menores reduções percentuais pareadas (natural vs. desferrificadas) se deram nas amostras 3, 7, 8 e 9, o que nos permite inferir que este elemento tende a ocorrer em substituição isomórfica nos octaedros de Al^{3+} .

O Ga^{3+} em coordenação octaédrica possui um raio iônico de 0,67 Å. O Al e o Ga são quimicamente semelhantes, sendo o Ga comumente encontrado em minerais de Al. As semelhanças se dão na eletronegatividade e (Ga-1,9; Al-2,0, que implica em ligações iônica Ga-O de 67% e Al-O de 62%) na distribuição eletrônica nos estados fundamentais (Al- $[Ne] 3s^2 3p^1$; Ga- $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^1$). Já o raio iônico apresenta um aumento de 19% do Ga^{3+} em relação ao Al^{3+} , isso dificulta em parte as substituições isomórficas, mas não as impede de ocorrer (WEDEPOHL, 1978). Apesar de ter havido uma correlação de 0,53 entre Al e Ga os resultados das análises químicas das argilas desferrificadas e natural não apresentaram diferenças significativas. Isso nos leva a entender que o Ga^{3+} possivelmente ocorre em substituição isomórfica ao Al^{3+} . Por outro lado, os resultados da amostra 5c e 5d (argilas provenientes da frente de intemperismo do anfíbolito) tiveram perdas

significativas de Ga. Nesse caso as perdas se deram devido ao Ga^{3+} que estavam associados às estruturas dos óxidos de Fe.

No panorama pedogenético das amostras estudadas, em linhas gerais, três caminhos são possíveis para o Fe. Um seria em ambientes oxidativos, em que o Fe assume baixas taxas de atividade ao adquirir suas formas de óxidos insolúveis, como a hematita ou goethita. A segunda possibilidade se dá quando em contextos de ambiente redutor, por exemplo, as amostras de caulim da Geórgia (8c e 9c), do Rio Capim (7c) e do caulim hidromórfico do município de Rosário da Limeira (2c). O terceiro caminho se daria a partir da substituição isomórfica do Al^{3+} pelo Fe^{3+} nas estruturas octaédricas das caulinitas.

Como o Fe é um elemento abundante, essa substituição tende a ter maior probabilidade de ocorrer. Assim, em relação à análise dos elementos pós desferrificação foi calculada a relação Si/Al, que para caulinitas puras essa razão seria 1,00. Além disso foi analisada a relação Si/Al+Fe e, também, a relação Si/Al+Fe+Ti. A partir dos resultados pode-se inferir que tal substituição Al por Fe e Ti pode ter ocorrido em algumas amostras. Tal afirmação baseia-se na maior aproximação da relação Si/Al de 1,00 quando se acrescentou ao denominador os resultados de Fe e Ti, como pode ser observado na Tabela 5. Nessa tabela, destacou-se em vermelho outros elementos que podem substituir o Al isomorficamente, conforme formulações de Goldschmidt. No entanto, os resultados dos cálculos acrescidos de tais elementos não foram apresentados, pois não resultariam em diferenças apreciáveis.

As amostras 8d e 9d, a relação Si/Al+Fe+Ti atingiram os valores de 0,95 contra 0,99 na relação Si/Al. Isso pode ser explicado devido a conservação do anatásio nas amostras pós desferrificação. A ampla faixa de estabilidade do anatásio em relação

às condições redox e de pH mantiveram o mineral estável na amostra. Além disso, neste mineral o Fe^{3+} pode substituir o Ti^{4+} isomorficamente.

Quando comparados os percentuais de Fe total contidos nos pares de amostras de argila natural vs. argila desferrificada observa-se diferentes proporções de diminuição no percentual de Fe. As maiores taxas dessa diminuição foram nas amostras 3d, 5d, 6d e 7d. Percentuais intermediários dessa redução são observados nas amostras 1d e 8d, enquanto os menores percentuais ocorreram nas amostras 2d, 4d e 9d. A Tabela 07, abaixo, apresenta os percentuais de Fe total:

Tabela 8: Percentual de Fe total por amostra.

Amostra	Natural (%)	Desferrificada (%)
1	1,01	0,35
2	1,99	1,60
3	0,73	0,34
4	0,47	0,36
5	28,49	5,87
6	5,13	4,17
7	0,75	0,62
8	1,63	1,26
9	0,39	0,39

As amostras com as maiores concentrações de Fe são aquelas que irão oferecer maiores possibilidades de ocorrência de substituição isomórfica

4.1.1. Metais alcalinos e alcalinos terrosos

A dispersão geoquímica dos metais alcalinos e alcalinos terrosos em relação à média desses elementos na crosta terrestre pode ser verificada no diagrama de dispersão Igeo abaixo:

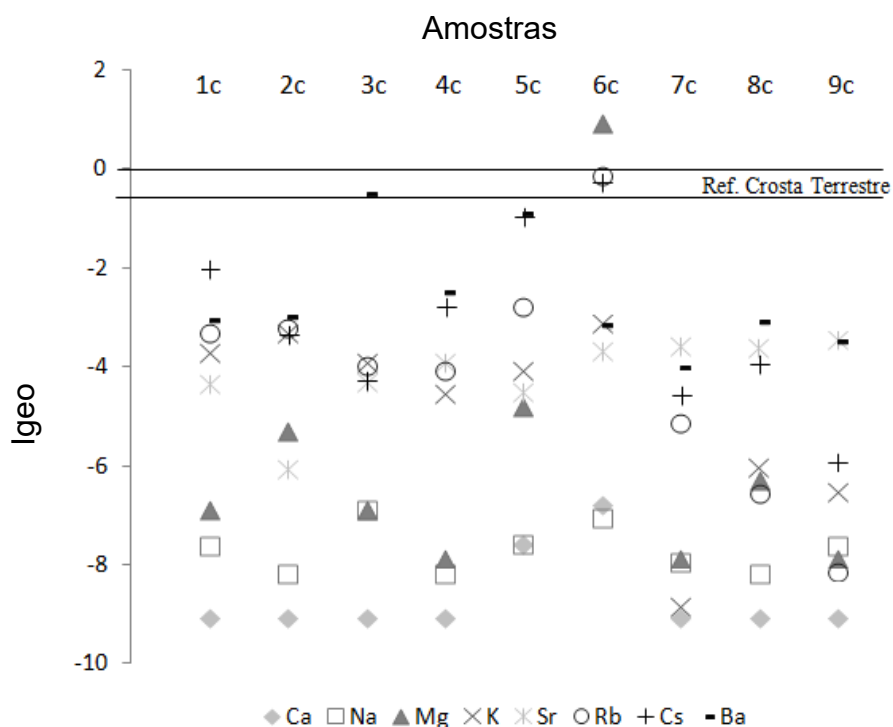


Figura 34: Diagrama de dispersão Igeo, elementos químicos alcalinos e alcalinos terrosos.

Em linhas gerais quanto maior a valência de um metal menos solúvel serão seus compostos. Como regra, compostos de metais alcalinos (monovalentes) serão mais solúveis do que metais alcalinos terrosos (divalentes). Além disso, quanto maior for o caráter iônico das ligações e maior for o raio iônico mais solúvel será o mineral. Os metais alcalinos e alcalinos terrosos em solução formam cátions com distribuição eletrônica similar dos gases nobres. Isso lhes confere baixa capacidade de formar dipolos espontâneos e aumentam sua tendência de permanecerem em solução como íons livres, desde que sejam mais fortemente atraídos pela água do que por cristais inorgânicos, como as argilas (STUMM e MORGAN, 1996). Dessa forma, existe uma tendência de os elementos dessas famílias terem elevada mobilidade geoquímica, pois com exceção do Mg, que pode substituir isomorficamente o Fe e permanecer dentro de estruturas octaedras, os demais não possuem dimensões que lhes permitiriam tal alojamento, assim em materiais altamente intemperizados como os

caulins tais elementos tendem a apresentar baixos teores. E os elementos remanescentes estariam adsorvidos as argilas.

A adsorção nas argilas é governada pela lei de ação das massas, em que quanto mais concentrado for o meio (por um determinado íon) maior será sua probabilidade de adsorção, concomitantemente, o aumento da valência é diretamente proporcional à força de adsorção ($R^{3+} > R^{2+} > R^{+}$) e para cátions de mesma valência a energia de adsorção será maior para cátions de maior massa e maior raio ($Na < K < Rb < Cs$) (PEREL'MAN, 1995).

No entanto, em ambientes de formação do caulim os metais alcalinos e alcalinos terrosos são altamente lixiviados e suas concentrações se tornam muito baixas, como pôde ser observado nos dados da Tabela 05. A saída desses elementos é condição para a formação da caulinita. As menores baixas observadas foram de Ba e Cs, o que vai de encontro com os aspectos teóricos. Já no que se refere às maiores perdas foram destaques Ca e Na.

Muitas pesquisas apresentam variações em relação às taxas de depleção dos metais alcalinos e alcalinos terrosos. Gislason et al. (1996) identificaram distintas mobilidades em rios da Islândia. Sua pesquisa mostrou que as rochas mais envelhecidas apresentam taxas de mobilidade de Ca e Sr mais intensas do que as mais jovens. O que foi explicado por maior intensidade de dissolução de plagioclásios. Já Fernández-Caliani et al. (2010) analisaram quimicamente um perfil de caulim autóctone formado a partir do intemperismo de uma rocha granítica no norte da Espanha. Na porção da frente de intemperismo a sequência de mobilidade foi $Ca > Na > Sr > K > Mg > Rb > Ba > Cs$ já no topo, fortemente intemperizado, a sequência foi $Ca > Na > Ba > Sr > K > Rb > Cs > Mg$. Middelburg et al (1988) analisaram a mobilidade química de um conjunto rochas graníticas situadas no norte de Portugal. Nesse

estudo, os dados apontaram a seguinte ordem de mobilidade dos metais alcalinos e alcalinos terrosos $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Ba}$. Aiuppa et al. (2000) analisaram a mobilidade química de material basáltico na região da Sicília, Itália. Em relação à mobilidade os autores indicam que ela se deu a partir da sequência $\text{Na} > \text{Mg} > \text{K} \geq \text{Rb} \geq \text{Ca} \geq \text{Cs} \geq \text{Li} > \text{Sr} > > \text{Ba}$.

Assim, o que se observa é que existe uma tendência de menores perdas dos elementos Cs e Ba, que são elementos menos móveis dentre os alcalinos e alcalinos terrosos. Já as maiores depleções concentram-se nos elementos Ca, Na, Mg e K, mas outras especificidades devem ser analisadas em cada contexto. A idade do material de origem indica existir uma menor tendência nas mobilidades desses elementos. Isso fica evidente nas menores depleções nesse conjunto de elementos na amostra 6c que tem idade cretácea. Outro fator importante é que no entorno das bolas de caulim vulcânico ainda ocorrem minerais primários que enriquecem o caulim com esses cátions de caráter básico. Outro destaque refere-se a maior concentração de Mg na amostra 5c, que pode ter retido este elemento não somente na forma adsorvida, mas em substituições isomórficas com o Fe, tendo em mente a maior concentração deste elemento nesta amostra.

4.1.2. Elementos de mobilidade intermediária

Dentre os elementos que apresentam mobilidade geoquímica intermediária foram analisados os elementos Mo, P e U. Estes elementos em seus maiores estados de oxidação (V, VI) tendem a formar oxianions solúveis que podem ser lixiviados, adsorvidos aos minerais da fração argila, ou precipitados quando reagem com cátions, principalmente de Fe ou Al.

4.1.2.1. Molibdênio

O molibdênio é um metal de transição da coluna 6B da tabela periódica. Este elemento tem um amplo estado de oxidação o que lhe confere uma atuação química complexa. Em minerais presentes em rochas ígneas o elemento encontra-se em sua forma reduzida (valência 4+ ou 5+). Entretanto, em condições oxidantes superficiais a forma predominante é a hexavalente, encontrada nas suas formas mais solúveis Mo^{6+} ou molibdatos passíveis de lixiviação. Em ambientes oxidantes a coprecipitação molibdatos (e.g. MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$, $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$) com hidróxidos de Fe ocorre em pH entre 3 e 4, já com os óxidos de Mn essa faixa de pH se amplia um pouco. Essa coprecipitação pode, também, ocorrer com hidróxidos de alumínio em pH de 3 a 5. No que se refere a condições de redução com presença de S a precipitação, também, será favorecida em pH ácido com disponibilidade de Fe (WEDEPOHL, 1978). Dessa forma, o Mo é um elemento sensível e restrito a condições de Eh e pH para que ocorra enriquecimento relativo em materiais altamente intemperizados como os caulins. Diante dos dados da análise química desse elemento observa-se que tal enriquecimento relativo não ocorreu ou talvez não tenha sido expressivo. Tendo em mente que o pH das amostras teve valores que variaram de 4,92 a 6,88 e que pH abaixo de 4 poderia desestabilizar as estruturas dos silicatos, além favorecer a formação do mineral gibbsita em detrimento das caulinitas, o que não foi evidente nos dados. Assim, entende-se que o Mo não teve enriquecimento relativo e que pode ter havido depleções por meio da lixiviação de molibdatos.

4.1.2.2. Fósforo

A forma predominante e estável do fósforo na litosfera é no estado de oxidação P^{5+} , na forma de fosfatos, onde se tem o íon $[PO_4]^{3-}$ ou suas derivações de polifosfatos na forma $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ (em que, $2 \leq n \leq 10^6$). O P é encontrado em alguns minerais fosfatados, sobretudo nas apatitas e em outros minerais como monazitas e xenotimias. Além disso, o fósforo ocorre em silicatos em que o P^{5+} pode substituir isomorficamente o Si^{4+} nos tetraedros, geralmente nos nesossilicatos e tectossilicatos (WEDEPOHL, 1978). Já na fração argila, os fosfatos tendem a estar adsorvidos, principalmente, em (hidr.) óxidos de Fe ou Al, como goethita, hematita, ferrihidrita ou gibbsita. Estes minerais possuem elevados pontos de carga zero (PCZ), sendo entorno de pH 8 o PCZ destes minerais (HINGSTON *et al.*, 1978; PARKS *et al.*, 1962). Dessa forma, em valores de pH abaixo do PCZ estes minerais são protonados e apresentam sítios de carga positiva na superfície de suas estruturas, o que permite a adsorção de ânions.

As amostras analisadas possuem valores de pH ácidos (que variaram entre 4,92 a 6,88). Em termos gerais, os teores totais de P foram baixos e apresentaram depleções intermediárias em relação às rochas da crosta terrestre, com exceção da amostra 5c que apresentou acumulação relativa de P.

Em relação à amostra 5c, tal acumulação pode estar associada, principalmente, ao elevado teor de óxidos de ferro que permitem uma elevada adsorção de fosfatos, à presença de minerais primários como apatitas que permitem reposição de fosfatos ao complexo de troca, assim como ao material de origem que tende a ter maiores teores de P em relação a rochas ácidas. A amostra 3c apresentou depleção de P

menor do que nas demais amostras de caulim, possivelmente, devido ao aporte de P oriundo da rocha máfica intrudida.

Já a amostra 7c (caulim do Rio Capim), apesar de sua elevada pureza e de um contexto regional de elevada lixiviação, apresentou maiores teores de P do que os caulins da Geórgia. Isso provavelmente está associado à reposição de fosfatos biogênicos, pois no contexto do bioma amazônico a ciclagem de nutrientes tende a ser bastante intensa frente às condições de elevada produção de biomassa proporcionada pela abundância de água e luz ao longo do ano.

4.1.2.3. Urânio

O urânio pode ser encontrado em minerais em diferentes estados de oxidação 4+, 5+ e 6+, sendo a uranita o mineral de urânio mais abundante. Sua fórmula varia de UO_2 para U_3O_8 , geralmente encontrado em rochas sedimentares ou em veios hidrotermais. Nas rochas ígneas ele apresenta tendência de maior abundância nas rochas com maiores teores de Si (WEDEPOHL, 1978). O complexo de cátion uranilo, muitas vezes, produz complexos hidroxílicos ou complexos de ânions passíveis de lixiviação nas formas de UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ou na forma de moléculas dissociadas $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (PEREL'MAN, 1995). Diante dos valores de U na análise química pode-se observar uma tendência de depleção em relação aos valores médios da crosta.

Segundo Wedepohl (1978), a relação de Th/U nas rochas da crosta situa-se entre 3 e 4, ao analisar essa proporção nas amostras de argila foi observada grande variação nessa relação (1c-1,81; 2c-2,83; 3c-50,33; 4c-1,12; 5c-10,21; 6c-2,25; 7c-23,37; 8c-4,52; 9c-15,74). Sendo o Th um elemento relativamente imóvel,

praticamente insolúvel, que permanece em minerais altamente resistentes ao intemperismo ou adsorvidos nas argilas, era de se esperar valores mais elevados dessa relação Th/U para todas as amostras, pois a mobilidade do urânio se aproxima daquela dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, principalmente em condições de pH ácido. No entanto, no conjunto de amostras com valores da razão Th/U abaixo de 3 observam-se baixos teores de Th, o que nos leva a inferir que provavelmente material de origem era bastante desprovido de Th.

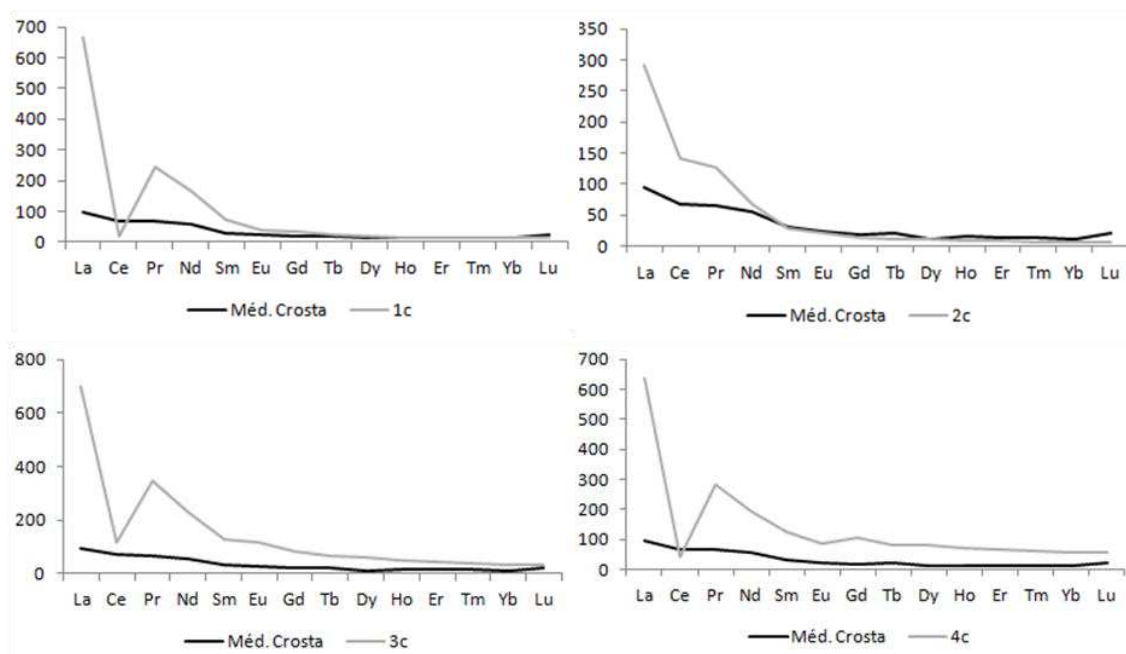
4.1.3. Elementos Terras Raras e Ítrio

Os elementos terras raras (ETR), lantânio ao Lutécio (de número atômico 57 a 71), pertencem ao Grupo III A da tabela periódica. Tais elementos, juntamente com o Ítrio, elemento do mesmo grupo, apresentam características físico-químicas bastante similares. O estado de oxidação mais estável desses elementos é 3+, para um dado número de coordenação, pequenas variações ocorrem na dimensão do raio iônico em que se tem uma pequena redução do raio com o aumento do número atômico. Esses elementos são litófilos, segundo a classificação de Goldschmidt. Dessa forma, esses elementos são predominantemente encontrados em silicatos do que em sulfetos e metais. Os raios iônicos desses elementos são relativamente grandes, o que impedem substituições isomórficas, exceto em outros cátions grandes como: Ca^{2+} , Th^{4+} , U^{4+} , Mn^{2+} e Zr^{4+} (HENDERSON, 1984).

A mobilidade dos ETR a partir da alteração das rochas é bastante variável. Um dos principais mecanismos que controla o potencial de mobilidade dos ETR remete aos primórdios cristalização. Os clinopiroxênios presentes nas rochas ácidas são um dos principais grupos de minerais responsáveis pela remoção dos ETR da fase líquida.

As olivinas, presentes em rochas intermediárias e básicas, apresentam de uma a duas vezes menos ETR em sua constituição. Além disso, minerais acessórios como alanita, apatita, zircão e titanita, também desempenham importante papel na distribuição dos ETR, estes minerais são de uma a duas vezes em ordem de magnitude presentes nas rochas ácidas. A partir do intemperismo dos minerais os ETR podem ser lixiviados, sobretudo, em condições de pH ácido ou precipitados como hidróxidos ou carbonatos ou, ainda, pode ocorrer a substituição de H^+ por ETR nos sítios de troca e adsorção nas superfícies de argilas. Outra forma de enriquecimento relativo dos ETR pode ocorrer, também, em função de sua presença em minerais resistentes ao intemperismo (HENDERSON, 1984).

Abaixo são apresentados os dados normalizados pelo condrito dos ETR e sua comparação com a média da crosta terrestre:



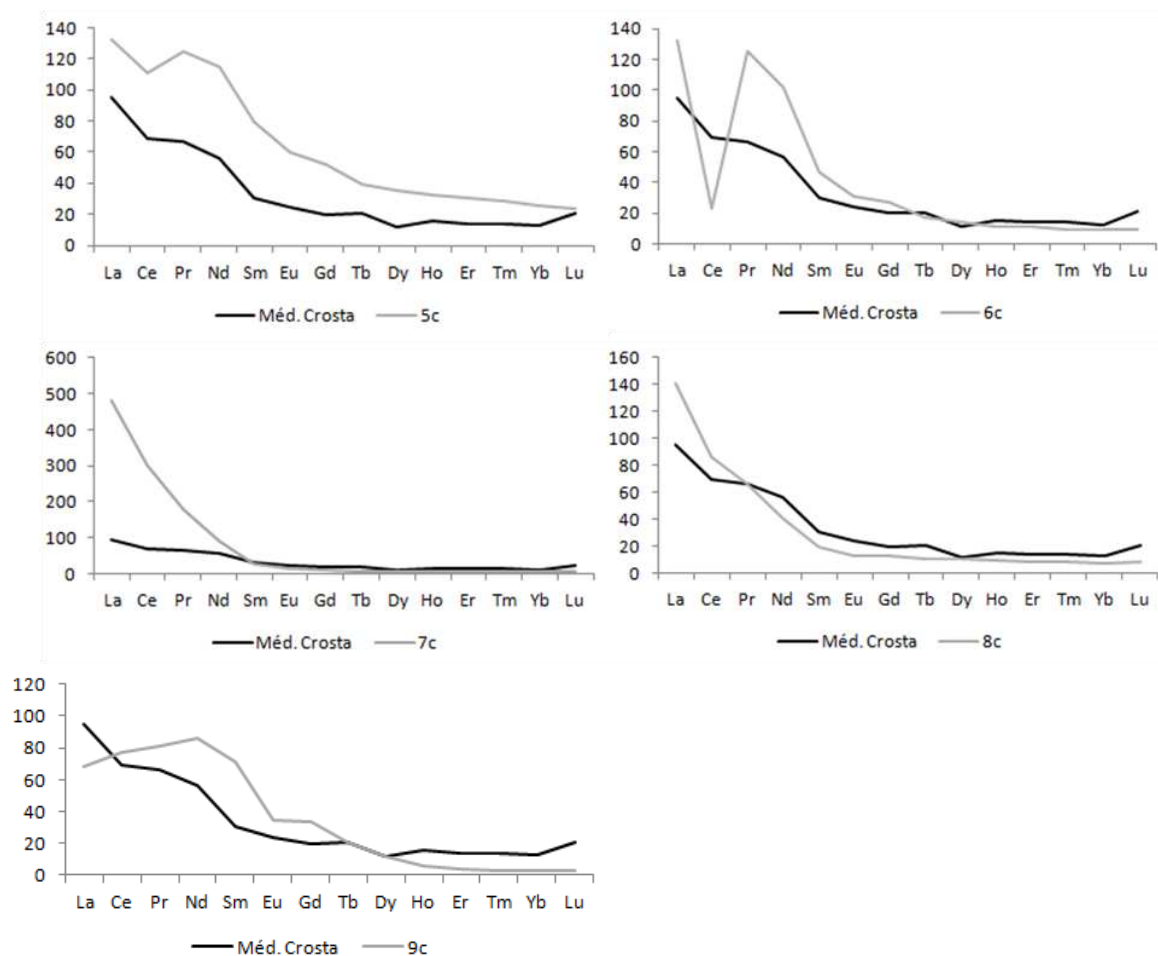


Figura 35: Diagramas de concentração de ETR normalizado pelo condrito para as amostras de caulim. Valores para normalizar são de Taylor e McLennan (1985).

A partir da síntese apresentada nos diagramas pode-se perceber, a partir das curvas de concentração, que há uma tendência em acumulação relativa dos elementos terras raras leves (ETRL) e uma depleção em relação aos elementos terras raras pesados (ETRP). Esse é, genericamente, o comportamento dos elementos terras raras em ambientes intempéricos, como mostram outros estudos Nesbitt (1979), Humphris (1984) e Braun *et al.* (1990). A solubilidade dos ETRP é potencializada, pois esses elementos tendem a formar complexos mais estáveis com fluoretos, carbonatos e oxalatos (CANTRELL, 1987).

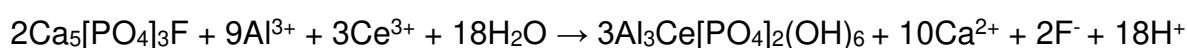
Abaixo são apresentados os valores das anomalias de Eu/Eu^* e Ce/Ce^* :

Tabela 9: Anomalias de Eu e Ce calculadas.

Elemento	Anomalia								
	1c	2c	3c	4c	5c	6c	7c	8c	9c
Eu/Eu*	0.25	0.33	0.36	0.25	0.31	0.29	0.23	0.26	0.23
Ce/Ce*	0.08	1.54	0.50	0.20	1.79	0.39	2.08	1.88	2.01

Em relação ao Eu/Eu* foi observada em todas as amostras elevada anomalia negativa (<1), o que é comum de ocorrer em rochas crustais superiores ou em eventos pós-tectônicos (HENDERSON, 1984; FERNÁNDEZ, 2010). Este elemento tende a se alojar na sua forma reduzida (Eu²⁺) nas intracrustais substituindo Ca²⁺ nos plagioclásios. Isso torna possíveis anomalias positivas em plagioclásios, na crosta inferior.

Em relação ao Cério (Ce) foram observadas anomalias negativas nas amostras 1c, 3c, 4c e 6c. Já as amostras do caulim da Geórgia (8c e 9c), do Rio Capim (7c) e do hidromórfico (2c), apresentaram anomalias positivas incipientes. Tais amostras tiveram em sua gênese a possibilidade de intercalação entre ambientes alagados (redutores), seguido de aeração. Tal aspecto pode favorecer a precipitação do CeO₂, que é insolúvel e estável em uma ampla faixa de pH (≈ 4-12) (BRAUN, 1990). Isso favoreceria anomalias positivas de Ce. Outra amostra que apresentou anomalia positiva não expressiva foi à amostra de argila de diabásio. Nessa amostra, uma outra forma provável de permanência do Ce pode estar relacionada a conversão de flúor-apatita em florencita: conforme a reação abaixo:



Reação 03

Assim, os ETR são elementos de difícil predição, mas que tendem a ter menor mobilidade dentre os ETRL em relação aos ETRP. Seu enriquecimento relativo pode

se dar na forma adsorvida, neoformação mineral ou presentes em minerais de elevada resistência ao intemperismo.

4.2. Mineralogia das argilas dos caulins

Segundo Middelburg (1988), as intensidades médias das reflexões principais podem ser tabuladas a fim de se avaliar variações semiquantitativas entre amostras, apesar de não fornecer dados quantitativos dos minerais. Dessa forma, pode-se observar que as amostras com as maiores médias de intensidade de caulinita são aquelas que apresentaram menor variabilidade de minerais.

Dentre os minerais identificados, a illita que pode ter sua formação desencadeada a partir do intemperismo químico de feldspatos e micas, ou ainda, via recristalização de esmectitas (FANNING, 1989).

Os minerais goethita e hematita identificados podem vir de diferentes minerais primários, o ferro está presente em todas as rochas magmáticas, ele é o quarto elemento mais abundante na crosta. Nas rochas magmáticas, o Fe encontra-se em sua forma divalente, reduzida. Reações de hidrólise ou acidólise promovem a ruptura dos silicatos e a liberação do Fe^{2+} . Este elemento em ambiente oxidante assumirá sua forma Fe^{3+} e promoverá a hidrólise quando em contato com a água. Em condições de $\text{pH} > 4$ existirá forte tendência de formar óxidos insolúveis. Em solos tropicais é comum coexistir os minerais hematita e goethita. As taxas de hematita/goethita serão influenciadas pelas condições do meio, como: pH , Eh , temperatura, atividade de H_2O , disponibilidade de matéria orgânica e atividade de Al . A formação da goethita é favorecida em locais com maior atividade de H_2O , com maior disponibilidade de matéria orgânica, pH ácidos (≈ 4 a 5) e com baixa atividade de Al . Já a hematita irá

predominar em condições de maior temperatura do solo, baixa umidade, com pouca disponibilidade de matéria orgânica, em faixa de pH entre 6 e 8, além disso a atividade de Al mais acentuada favorece a hematita em detrimento da goethita (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989). Os materiais analisados são, praticamente, livres de matéria orgânica. Assim, entende-se que a não identificação da hematita foi influenciada por ambientes com maior atividade de H₂O e condições de pH mais ácidos. A atividade de H₂O não significa sua estagnação e sim sua percolação de maneira mais lenta, de forma a permitir tanto a formação da goethita, assim como parte dessa água servirá para a lixiviação de cátions básicos, o que irá favorecer a formação dos caulins. Já a não identificação destes óxidos em algumas amostras estão associados a ambientes alagados e redutores, nos quais o Fe assume sua forma reduzida, passível de lixiviação.

No que se refere ao anatásio, este é um mineral autigênico, ou seja, é um mineral proveniente da precipitação química do Ti presente em soluções. Diferentemente dos minerais secundários que se formam a partir do intemperismo de minerais primários e preservam partes das estruturas herdadas. Quando o Ti presente nos silicatos é liberado a partir de processos intempéricos para a solução do solo este elemento se combina facilmente com o oxigênio e formam os minerais anatásio ou rutilo (WEDEPOHL, 1978; MILNES e FITZPATRICK, 1989).

4.3. Morfologia das argilas dos caulins e grau de ordem estrutural

As imagens da microscopia eletrônica de varredura da amostra 9c (caulim da Geórgia - *well crystallized*) e 7c (caulim do Rio Capim) apresentam cristais euédricos, com feições hexagonais a pseudo-hexagonais, às vezes alongadas em uma direção.

Em ambas as amostras os cristais são bem formados com poucas imperfeições (como ilustrado nas Figuras 24 e 25). A amostra 6c, caulim de alteração de material vulcanoclástico, também, apresentou feições euédricas, mas não tão homogêneas quanto às amostras anteriores, além de se observar com frequência algumas imperfeições nos cristais (Figura 26). Essas amostras possuem elevados Índices de Hinckley (IH: 1,26, 1,17 e 1,02; amostras 9, 7 e 6, respectivamente). Na amostra 7 foi identificado apenas o mineral caulinita e o pico de primeira ordem atingiu uma intensidade com de cerca de 355. Na amostra 9, a caulinita apresentou intensidade entorno de 270 (pico de primeira ordem); outro mineral identificado foi o anatásio. Já na amostra 6 foi observada uma intensidade de 140 (pico de primeira ordem da caulinita), outros minerais presentes foram ilita e goethita. A relação Si/Al foi de 0,98, 1,08 e 1,21 (amostras 9, 7 e 6, respectivamente) e quando se considerou a relação Si/Al+Fe+Ti foi de 0,95, 1,06 e 1,13. Dessas amostras, a amostra 6 possui maior variabilidade mineral e relação Si/Al mais distante de 1. Desse conjunto a amostra 6 foi a que apresentou cristais mais imperfeitos e com menores IH, provavelmente, devido as substituições isomórficas conforme apontam os dados. Ressalta-se que as amostras 7 e 9 são advêm de depósitos de caulim. Isso tende a implicar em um ambiente mais homogêneo em termos químicos e mineralógicos quando comparados ao ambiente de entorno da amostra 6, onde se tem materiais vulcânicos do Grupo Mata da Corda. Com isso, apesar de haver um núcleo de material sílico-aluminoso o entorno dispõe a este ambiente outros elementos e minerais.

Um segundo conjunto de amostras é formado pelas amostras 1 e 2. Essas amostras possuem médio grau de ordem estrutural (1 - IH: 0,85 e 2 IH: 067). Na amostra 1c (caulim de veio hidrotermal) foram observados cristais pseudo-hexagonais, assim como, estruturas subédricas, algumas com bordas pontiagudas e,

outras, ligeiramente arredondadas, o que caracterizou relativa heterogeneidade na amostra em relação às feições observadas (Figura 27). Na amostra 2c, caulim hidromórfico, observam-se cristais bem formados, mas naqueles de maiores dimensões há indícios da ação de processos intempéricos, suas bordas aparentam estar desgastadas. Já os cristais de até 0,5 μm encontram-se, frequentemente, mais preservados (Figura 28). Apesar de possuírem uma relação Si/Al próximas de 1 os cristais desgastados e/ou quebrados indicam ações intempéricas sobre os cristais.

Por fim temos o conjunto das amostras de baixo grau de ordem estrutural, formado pelas amostras 4, 8, 3 e 5 que possuem os IH: 0,47, 0,38, 0,29 e 0,28, respectivamente.

Na amostra 3c (originada de feldspato com presença de intrusão máfica), foi possível observar a presença de cristais de caulinita subédricas e com formas variadas. Além disso, observou-se a presença de material amorfo (provavelmente sílica e óxidos) e óxidos de ferro na forma de *nanorods* (Figura 29).

Na amostra 5c (Figura 32), os cristais de caulinita são subédricas, muitas vezes com aparência de bordas quebradas, onde são observados ângulos acentuados, às vezes são notadas bordas arredondadas, fruto de processos intempéricos. Além disso, são evidentes aspectos rugosos sobre alguns cristais. Isso pode ser interpretado como *coatings* de uma mistura de óxidos.

Nas amostras 3 e 5 foram encontrados materiais ainda bastante preservados da rocha mãe, ou seja, as amostras de argila fazem parte de um material da frente de intemperismo. Os picos de primeira ordem da caulinita foram pouco intensos (3c, intensidade 18; e 5c intensidade 23) quando comparados aos das outras amostras. Outros minerais identificados foram: ilita, hematita e goethita. Fernández-Caliani et al. (2010) analisaram materiais de diferentes profundidades retirados da frente de lavra

de caulins originados do intemperismo de rocha leucogranítica. A caulinita foi mais abundante e exibiu maior cristalinidade nas amostras superficiais, onde, também, a ocorrência de minerais primários foi bastante inferior em relação às camadas profundas. Além disso, o grau de ordem estrutural da caulinita decresce em profundidade o que correlaciona com o grau de alteração química. Assim, entende-se que o baixo grau de ordem estrutural e a morfologia subédrica da amostra 3 estaria relacionado ao desenvolvimento ainda incipiente do material. Já a amostra 5c, de origem de material máfico, apresenta altos teores de Fe. Isso possibilitou maiores substituições isomórficas nas caulinitas. Essas substituições podem levar a maiores imperfeições nos cristais, assim como tornaram suas estruturas mais suscetíveis ao intemperismo.

Na amostra 4c (Figuras 30 e 31), caulim de feldspato, cristais subédricos e haloisitas tubulares foram observadas, além de pequenas quantidades de cristais de caulinitas euédricas, menores que 0,5 μm . Esses cristais, geralmente, apresentam bordas arredondadas característico do intemperismo do mineral caulinita.

Na amostra 8c (Figura 33), caulim *poorly crystallized* da Geórgia, os cristais de caulinita são subédricos com suas bordas arredondadas, com aparência de desgaste intempérico. Os cristais possuem largura, predominante, entre 1 e 0,5 μm , o que torna o conjunto da amostra relativamente homogêneo.

5. Conclusão

Dentre as amostras analisadas não somente aquelas com menores concentrações de Fe e maior pureza foram as que apresentaram os maiores graus de ordem estrutural das caulinitas. Além da pureza química, o tempo de formação, assim como, as condições ambientais de formação influenciam na cristalinidade da caulinita. O índice de Hinckley e as características morfológicas foram sinérgicos em relação à análise da cristalinidade das caulinitas. Além disso, os difratogramas de raios X com os picos mais intensos e com menos ruídos de *background* coincidem com os maiores índices de ordem estrutural e, também, tendem a pertencer às amostras com menos impurezas minerais. Similaridades de comportamento químico foram observadas entre as amostras de diferentes procedências, com destaque para os ETR+Y. Os metais alcalinos e alcalinos terrosos, também, apresentaram comportamentos similares de depleção nas amostras. As amostras de caulim da Geórgia *well crystallized* e Rio Capim, ambas do Cretáceo, apesar de serem de contextos geográficos distintos, apresentaram fortes similaridades química e cristalográficas.

Referência Bibliográfica

- ABDI, H.; WILLIAMS, L.J. Principal component analysis. **Wiley interdisciplinary reviews: computational statistics**, v. 2, n. 4, p. 433-459, 2010.
- ABREU JUNIOR, C. H. et al. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: MELO, VF; ALLEONI, RF **Química e Mineralogia do Solo Viçosa: SBCS**, Parte II – Aplicações, p. 530-664, 2009.
- AIUPPA, A. et al. Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 11, p. 1827-1841, 2000.
- ARAMBURU, X. O. BISBAL, J. J. **Radiaciones Ionizantes: Utilización y Riesgos** Barcelona: Edicions UPC, v.1, p. 459, 1994.
- AGUILERA, N. H.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays. **Soil Science Society of America Journal**, v. 17, n. 4, p. 359-364, 1953.
- BARBIERI, M. The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. **Jornal of Geology & Geophysics**, v. 5, n. 237, p. 2, 2016.
- BENTABOL, M. et al. Hydrothermal synthesis of Mg-rich and Mg-Ni-rich kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 6, p. 667-677, 2006.
- BESOAIN, E. Conceptos generales sobre enlaces y estructuras. In: BESOAIN, E. **Mineralogía de arcillas de suelo**. IICA, p. 37-122, 1985.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios X em cristais. Fortaleza. **Universidade Federal do Ceará**, 2000.
- BRAUN, Jean-Jacques et al. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 3, p. 781-795, 1990.
- HEN, P.Y. Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of mineral in clays and associated rocks. Indiana: Bloomington, p. 65, 1977.
- CANTRELL, K. J.; BYRNE, R. H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 3, p. 597-605, 1987.
- CARRADO, K. A. et al. Synthetic clay minerals and purification of natural clays. **Developments in clay science**, v. 1, p. 115-139, 2006.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, p. 606, 2000.
- COFFIN, D. E. A method for the determination of free iron in soils and clays. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 43, n. 1, p. 7-17, 1963.

CODEMIG /CPRM. **Mapa Geológico do Estado de Minas Gerais**. CODEMIG /CPRM. 2014. Disponível em: <<http://www.portalgeologia.com.br/index.php/mapa/>>. Acesso em: 06 de abril de 2016.

DA COSTA, M. L.; MORAES, E. L. Mineralogy, geochemistry and genesis of kaolins from the Amazon region. **Mineralium Deposita**, v. 33, n. 3, p. 283-297, 1998.

DE ANDRADE, Vanda Maria Sales et al. Considerações sobre clima e aspectos edafoclimáticos da mesorregião Nordeste paraense. **Embrapa Amazônia Oriental- Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2017.

DE SÁ JÚNIOR. **Aplicação da classificação de Köppen para o zoneamento climático do estado de Minas Gerais**. 2009. 113 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2009.

DILL, Harald G. Kaolin: soil, rock and ore: from the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments. **Earth-Science Reviews**, v. 161, p. 16-129, 2016.

DIXON, J.B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Soil Science Society of America Inc.(SSSA), p. 467-525, 1989.

DOLCATER, D. L.; SYERS, J. K.; JACKSON, M. L. Titanium as free oxide and substituted forms in kaolinites and other soil minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 18, n. 2, p. 71-79, 1970.

DONAGEMA, G. K. et al. Manual de métodos de análise de solo. **Embrapa Solos- Documentos (INFOTECA-E)**, 2011.

DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. A Fluorescência de Raios X na Geologia. In: GOMES, C. B. (Org.). **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. p. 85-120. 1984.

FANNING, D. S, V. Z., KERAMIDAS., & EL-DESOKY, M. A. (1989). Micas. **Minerals in soil environments, (mineralsinsoile)**, 551-634.

FAURE, G. **Principles and applications of inorganic geochemistry: a comprehensive textbook for geology students**. Macmillan Publ., 1991.

FERNÁNDEZ, J. C. et al. Origin and geochemical evolution of the Nuevo Montecastelo kaolin deposit (Galicia, NW Spain). **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 91-97, 2010.

GEE, G. & OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H. & TOPP, C., eds. **Methods of soil analysis: Physical methods**. Madison, Soil Science Society of America, v.4. p.255-293, 2002.

HENDERSON, Paul (Ed.). **Rare earth element geochemistry**. Elsevier, v.2, 1984.

HINGSTON, F. J.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Anion adsorption by goethite and gibbsite: II. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces. **Journal of Soil Science**, v. 25, n. 1, p. 16-26, 1974.

JACKSON, M.L. Elemental Analysis of Mineral colloids Soils, Minerals, and Rocks. In: JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis**. p. 272-325, 1958.

JACKSON, Marion LeRoy et al. Soil Chemical Analysis-Advanced Course. **Soil Chemical Analysis-Advanced Course**., n. Edition 2, 1969.

JEFFERSON, D. A.; TRICKER, M. J.; WINTERBOTTOM, A. P. Electron-microscopic and Mössbauer spectroscopic studies of iron-stained kaolinite minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 23, n. 5, p. 355-360, 1975.

KELLER, W. D. Authigenic kaolinite and dickite associated with metal sulfides, probable indicators of a regional thermal event. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 2, p. 153-158, 1988.

KOGEL, J. E. et al. **The Georgia Kaolins: Geology and Utilization**. SME, 2009.

MCKILLUP, Steve; DYAR, Melinda Darby. **Geostatistics explained: an introductory guide for earth scientists**. Cambridge University Press, 2010.

MCKEAGUE, J. A.; DAY, J.H. Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian journal of soil science**, v. 46, n. 1, p. 13-22, 1966.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: **Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals**. p. 317-327, 1960.

MELO, V. de F.; WYPYCH, F. Caulinita e haloisita. In: MELO, VF; ALLEONI, RF **Química e Mineralogia do Solo Viçosa: SBCS**. Parte I, p. 427-504, 2009.

MIDDELBURG, J. J. et al. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. **Chemical Geology**, v. 68, n. 3-4, p. 253-273, 1988.

MILNES, A. R. ; FITZPATRICK, R.W. Kaolin Titanium and zirconium minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Soil Science Society of America Inc.(SSSA), p. 467-525, 1989.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays**. Elsevier, p. 117, 2006.

NOVAIS, G. T. et all. UNIDADES CLIMÁTICAS DO TRIÂNGULO MINEIRO/ALTO PARANAÍBA. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 23, 2018.

PLANÇON, A.; GIESE, R. F.; SNYDER, R. The Hinckley index for kaolinites. **Clay Minerals**, v. 23, n. 3, p. 249-260, 1988.

PARKS, G. A.; BRUYN, PL De. The zero point of charge of oxides¹. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 6, p. 967-973, 1962.

PEREL'MAN, Aleksandr I. **Geochemistry of epigenesis**. Springer, 1995.

PETIT, Sabine et al. Hydrothermal synthesis (250 C) of copper-substituted kaolinites. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 4, p. 482-494, 1995.

RENGASAMY, P.; MURTI, K.; SARMA, V. A. K. Isomorphous substitution of iron for aluminum in some soil kaolinites. **Clays and Clay Minerals**, v. 23, n. 3, p. 211-14, 1975.

ROSE ARTHUR, W.; HAWKES HERBERT, E.; WEBB JOHN, S. **Geochemistry in mineral exploration**. Academic Press Inc, 1987.

SANTOS, P. de S. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras**. Edgard Blucher, p. 56-73, 1975.

SGARBI, P. B. A. Magmatismo do cretáceo na região sudoeste da bacia sanfranciscana. In: SOARES, A. C. P. **Projeto Alto Paranaíba**. Mapeamento geológico e levantamento de recursos minerais: Folhas Campos Altos, Carmo do Paranaíba, Luz, Morada Nova de Minas, Presidente Olegário, São Gotardo, Serra das Almas, Serra Selada e Três Marias. CODEMIG-FUNDEP-UFMG, p. 148-221, 2011.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Soil Science Society of America Inc.(SSSA), p. 379-438, 1989.

SOUKUP, D. A.; BUCK, B.J.; HARRIS, W. Preparing Soils for Mineralogical Analyses. In: ULERY, A. L.; DREES, L. Richard. **Methods of soil analysis: mineralogical methods**. ASA-CSSA-SSSA, p. 13-32, 2008.

STOA-USP – StoaWiki - Universidade de São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://wiki.stoa.usp.br/Usu%C3%A1rio:Clovisdsn>> Acesso em: 23 de novembro de 2016.

TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A. R. Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos. Instituto de Radioproteção e Dosimetria. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Rio de Janeiro, p. 182, 1999.

TAYLOR, Stuart Ross; MCLENNAN, Scott M. **The continental crust: its composition and evolution**. Blackwell, Oxford, UK, 1985.

UFV, UFOP, UFLA, CETEC. **Mapa de solos do Estado de Minas Gerais**; Viçosa, MG, p. 1, 2010.

VAN DER PLAS, Leendert. **The identification of detrital feldspars**. Elsevier, 2011.

WEDEPOHL, K. H. **Handbook of Geochemistry**. Springer-Verlag, Berlin, 1978.

WHITE, G. N.; DIXON, J. B. Kaolin-serpentine minerals. In: DIXON, J. B. et al. **Soil mineralogy with environmental applications**. Soil Science Society of America Inc., p. 389-414, 2002.

WHITE, G. N. Scanning Electron Microscopy. In: ULERY, A. L.; DREES, L. Richard. **Methods of soil analysis: mineralogical methods**. ASA-CSSA-SSSA, p. 13-32, 2008.

YUAN, Jiangyan et al. Hydrothermal synthesis of nano-kaolinite from K-feldspar. **Ceramics International**, v. 44, n. 13, p. 15611-15617, 2018.