

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

MARILYA GABRYELLA FERNANDA DE SOUSA

**GÊNESE DE MINERAIS EM PLANOSSOLOS SOB CLIMA
SEMIÁRIDO, NORDESTE DO BRASIL**

**RECIFE
2022**

Marilya Gabryella Fernanda de Sousa
Engenheira Agrônoma

Gênese de minerais em Planossolos sob clima semiárido, Nordeste do Brasil

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior

Coorientadores:

Prof. Dr. Gabriel Ramatis Pugliese de Andrade
Dra. Juliet Emília Santos de Sousa,
Profa. Dra. Sheila Aparecida Correia Furquim

**Recife
2022**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S725 Sousa, Marilya
 GÊNESE DE MINERAIS EM PLANOSSOLOS SOB CLIMA SEMIÁRIDO, NORDESTE DO BRASIL / Marilya
Sousa. - 2022.
 106 f. : il.

 Orientador: Valdomiro Severino de Souza Junior.
 Inclui referências.

 Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, , Recife, 2022.

 1. Argilominerais. 2. Cristalografia. 3. FTIR. 4. Mossbauer. 5. Newmod II. I. Junior, Valdomiro Severino de Souza,
orient. II. Título

CDD

MARILYA GABRYELLA FERNANDA DE SOUSA

Gênese de minerais em Planossolos sob clima semiárido, Nordeste do Brasil

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência do Solo.

Aprovada em 16 de agosto de 2022

Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior
Orientador
Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fábio Soares de Oliveira
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Prof. Dr. Prof. Sheila Aparecida Furquin
Universidade Federal de São Paulo – (UNIFESP)

Prof. Dr. Marcelo Metri Corrêa
Universidade Federal do Agreste de Pernambuco –(UFAPE)

Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – (ESALQ/USP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me honrar de forma especial e única. Concluir o doutorado diante de tantos acontecimentos, só foi possível porque Deus esteve comigo em todos os momentos.

À Universidade Federal Rural de Pernambuco pela oportunidade e qualidade de ensino e ao programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo por contribuir na minha formação.

A CAPES pela concessão da bolsa.

Ao meu orientador e amigo prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior, pelo apoio em absolutamente tudo. Prof, você foi essencial na minha formação. Poder concluir hoje meu doutorado com a base acadêmica que nós construímos e com sua amizade, foi um dos maiores presentes para mim. Sempre serei eternamente grata por tudo que vivemos ao longo desses anos.

Ao Dr. José Coelho de Araújo Filho, por toda disponibilidade em viajar para os diversos trabalhos do grupo de mineralogia.

Ao Prof. Dr. Fábio Soares, por todo apoio na participação das análises feitas na UFMG. Foi uma viagem incrível e poder ser acolhida pelo senhor, foi simplesmente maravilhoso. Obrigada por ter aceitado participar da minha banca de defesa. Desde já, agradeço sua disponibilidade e toda contribuição.

A Pós-Doutoranda Juliet Emília, que está sendo minha coorientadora e confiou em mim para continuar o seu trabalho com os Planossolos em Lagoa do Ouro.

A minha coorientadora Prof^a Dr^a. Sheila Furquim por sempre estar a disposição para quaisquer dúvidas. Obrigada por ter aceitado participar da minha banca de defesa. Desde já, agradeço sua disponibilidade e toda contribuição.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Gabriel Ramatis. Professor, obrigada pela sua disponibilidade e pelo curso de modelagem. Foi uma honra poder ter trocado conhecimentos com o senhor. Obrigada por ter tanta paciência comigo nos nossos encontros pelo meet.

Ao professor Marcelo Metri que disponibilizou o laboratório de mineralogia da UFAPE para conseguir fazer as análises de FTIR e EDX. Obrigada por ter aceitado participar da minha banca de defesa. Desde já, agradeço sua disponibilidade e toda contribuição.

Ao professor Tiago Osório, obrigada por ter aceitado participar da minha banca de defesa. Desde já, agradeço sua disponibilidade e toda contribuição.

Aos professores e amigos Giselle Fracetto e Felipe Fracetto, por toda contribuição na minha formação e por ter me acolhido com tanto carinho e amor na vida de vocês.

Ao professor Jean Cheyson, que foi essencial na construção da minha formação e pela torcida de sempre comigo. Obrigada de verdade!

A todos os professores da pós-graduação por toda contribuição, em especial a professora Caroline Miranda Biondi por seu jeito único de me tratar. Obrigada Professora.

Aos membros do grupo de pesquisa de mineralogia do solo: Jane Kelly, Laércio Neves, Juliet Emilia, Nara Núbia, Priscila Lira, Isamor Gomes, Márlon Ribas, Artur Silva, Ana Beatriz e Rayanna Jacques. Pessoal, obrigada por todos os momentos divididos em análises, no anexo e por toda torcida nessa fase final do meu doutorado.

Impossível não agradecer as três pessoas mais importantes da minha vida. Meu pai, meu herói, que tanto investe na minha educação e apoia incansavelmente as minhas escolhas. A minha mãe, que tanto me ajudou nos momentos difíceis e que torce tanto pelos meus sonhos e minha irmã, por sempre ser tão positiva e acreditar no meu potencial. Eu amo infinitamente vocês.

Agradeço a minha grande amiga-irmã Gabriela Souza por essa amizade fiel desde a infância e por todo companheirismo ao longo da minha vida acadêmica. Amiga, levo você sempre comigo, obrigada por tudo, amo você!

Agradeço aos meus amigos do colégio que apesar da distância sempre tentamos manter contato e torcem por mim. Obrigada Livia, Rochelle, Thaís, Alysson e Victor. Estamos longe, mas com os corações conectados sempre, amo vocês.

Agradeço as amigas da graduação (Neila, Bárbara, Amanda e Milka) que sempre me apoiaram nas minhas escolhas e que mesmo tomando caminhos diferentes dos meus, confiaram, acreditaram e estão felizes por mim.

Não poderia de deixar de agradecer a Neila Araújo, uma amiga que a graduação me deu e que perdura até hoje. Obrigada por torcer tanto, por ser tão fiel e nunca ter largado minha mão. Dedico essa conquista a você minha amiga, te amo.

Agradeço a babinha, minha irmã que sempre esteve comigo e que se orgulha de mais uma conquista minha. Te amo, mana.

Agradeço com todo carinho e amor, a Luiz Henrique. Ele talvez não imagine, mas por muitas vezes foi meu consolo, conforto e força! Obrigada por sempre me lembrar a mulher e profissional que sou. Sou muito grata a Deus de ter você nessa caminhada. Te amo!

Agradeço as minhas grandes amigas, Isamor Gomes e Nara Núbia. Meninas, poder ter vocês, é a certeza de ser sempre acolhida independente da situação. Vocês foram um dos maiores presentes que recebi no meu doutorado. Sei que a amizade que temos vai muito além de uma pós-graduação, é para vida toda! Vocês são meu porto seguro. O que o grupo do whats

bbb uniu, ninguém separa mais. Amo vocês minhas amigas. Estendo meu carinho e amor, com todo respeito, aos maridos de vocês, Riquinho e Bueno. No fim, ganhei quatro amigos e uma corrente linda de amor e torcida especial.

Agradeço a Jaciane Rosa, tive a oportunidade de me aproximar de Jaci ao longo da pandemia e ganhei uma amiga. Jaci, agradeço suas orações e cuidado. Você mora em meu coração e onde quer que eu esteja, conte comigo. Você alcançará seus sonhos e será muito feliz. Em breve, você será a próxima doutora em Ciência do Solo e iremos comemorar essa vitória. Te amo, amiga!

Não poderia deixar de agradecer a Cíntia Caroline, nos aproximamos muito no doutorado. Ter você e suas risadas, deixaram a vida mais leve. Obrigada por essa força especial nesses últimos dias de entrega da tese, sua preocupação e carinho, confortavam meu coração.

Agradeço por todo apoio a Márlon Ribas, mesmo distante devido a pandemia, sempre mantivemos contato e sempre fui grata pela torcida e ajuda ao longo desses anos. Você mora no meu coração.

Artuzinho, não poderia deixar de te agradecer. Você sempre foi muito solícito e me ajudou sempre que precisei. Obrigada por tudo, você será um grande cientista.

Agradeço muito a Analice e Camila, pessoas queridas que me acolheram em Garanhuns e me ajudaram com análises. Meninas, meu sincero carinho e respeito por vocês.

Agradeço a Ana Emília, amiga que ganhei na época de mestrado e que futuramente iremos trabalhar juntas. Obrigada pela torcida e pelo cuidado comigo. Amo você!

As melhores funcionárias do programa de Pós-Graduação em Ciência do solo, Help e Vânia. Vocês tornam tudo mais leve e nos ajuda sempre quando precisamos.

Agradeço aos meus amigos Edu e Tiago, que mesmo distantes estamos conectados com muito amor e respeito.

Agradeço aos meus amigos Alan Henrique e Petrônio Mendes, apesar de não estarmos mais próximos como já fomos um dia, sei que torcem por mim independente de qualquer coisa.

Agradeço a todos os alunos de Pós-Graduação em Ciência do Solo, tive o prazer de pôr anos representa-los frente ao CCD, só posso agradecer por toda confiança. Torço pelo sucesso de vocês.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

Gênese de minerais em Planossolos sob clima semiárido, Nordeste do Brasil

RESUMO

Apresentando uma extensão global de 130 milhões de hectares, os Planossolos vêm sendo reconhecidos e estudados no mundo. No Brasil, mais especificamente no semiárido nordestino, estes solos têm sido alvo de grandes estudos. Os Planossolos são caracterizados por apresentar o horizonte B plânico, uma característica marcante destes solos o enriquecimento de argila nos horizontes subsuperficiais. As argilas no solo são representadas pelos argilominerais que são componentes abundantes nas frações < 2mm. Apresentam um papel significativo para o funcionamento dos solos, uma vez que controla processos geoquímicos e de formação de solos. No semiárido nordestino, estudos de gênese de argila e fases interestratificadas em solos que permita evidenciar processos de formação/transformação são incipientes. Logo, sabendo da representatividade dos Planossolos formados sobre uma litologia expressiva na região semiárida do Brasil, objetivo dessa pesquisa foi avançar na compreensão da gênese de minerais de argila destes solos formados sobre uma suíte granítica/gnássica sob clima semiárido. Para isso, foi realizada a caracterização cristaloquímica das frações 2-0,2mm e < 0,2 mm baseado nas técnicas de DRX, de modelagem de DRX, FTIR, EDX, espectroscopia Mössbauer e análises térmicas. Foram selecionados dois perfis para o estudo no município de Lagoa do Ouro, sendo um localizado na parte mais baixa (P1) e o outro na parte mais alta da paisagem (P2). Os resultados mostraram que as condições climáticas associadas a drenagem do local de estudo favoreceram a formação de fases minerais interestratificadas indicando um incipiente intemperismo. A principal via de formação de filossilicatos membros finais nesses solos passa pela seguinte rota: Micas (biotita e muscovita) – Interestratificados (Ilita-Vermiculita, Ilita-Esmectita, Caulinita-Ilita, Caulinita-Ilita) - membros finais: Ilita + Esmectita + Caulinita/Haloisita. A haloisita presente é provavelmente formada a partir da alteração de feldspatos e a presença de gibbsita em ambos os perfis parece se formar por neoformação em microsítios de maior drenagem na estrutura do solo. Por meio deste estudo, se pôde detalhar as fases minerais presentes em Planossolos formado sobre uma suíte granítica/gnássica, ampliando o entendimento da pedogênese de solos em ambiente semiárido, bem como aprofundando o conhecimento da diversidade de minerais, o que poderá subsidiar futuros estudos de fertilidade, manejo e uso desses solos.

Palavras-chave: Argilominerais. Cristalografia. FTIR. Interestratificados. Mössbauer. Newmod II.

Mineral genesis in Planosols under semi-arid climate, Northeast Brazil

ABSTRACT

With a global extension of 130 million hectares, Planosols have been recognized and studied around the world. In Brazil, more specifically in the northeastern semi-arid region, these soils have been the subject of large studies. Planosols are characterized by having a plain B horizon, a striking feature of these soils is the enrichment of clay in the subsurface horizons. Soil clays are represented by clay minerals which are abundant components in fractions < 2mm. They play a significant role in soil functioning, as they control geochemical and soil formation processes. In the northeastern semi-arid region, studies of clay genesis and interstratified phases in soils that allow for evidence of formation/transformation processes are incipient. Therefore, knowing the representativeness of Planosols formed on an expressive lithology in the semi-arid region of Brazil, the aim of this research was to advance in the understanding of the clays minerals genesis of these soils formed on a granitic/gneissic suite under a semi-arid climate. For this, the crystallochemical characterization of fractions 2-0.2mm and < 0.2mm was carried out based on XRD techniques, XRD modeling, FTIR, EDX, Mössbauer spectroscopy and thermal analysis. Two profiles were selected for the study in the municipality of Lagoa do Ouro, one located in the lowest part (P1) and the other in the highest part of the landscape (P2). The results showed that the climatic conditions associated with the drainage of the study site favored the formation of interstratified mineral phases, indicating an incipient weathering. The main route of formation of phyllosilicates end members in these soils goes through the following route: Micas (biotite and muscovite) – Interstratified (Illite-Vermiculite, Illite-Smectite, Kaolinite-Illite, Kaolinite-Illite) - end members: Illite + Smectite + Kaolinite /Halloysite. The halloysite present is probably formed from the alteration of feldspars and the presence of gibbsite in both profiles seems to be formed by neof ormation in microsites of greater drainage in the soil structure. Through this study, it was possible to detail the mineral phases present in Planosols formed on a granitic/gneissic suite, expanding the understanding of soil pedogenesis in a semi-arid environment, as well as deepening the knowledge of the diversity of minerals, which may support future fertility studies, management and use of these soils.

Keywords: Clay minerals. Crystallography. FTIR. Interstratified. Mössbauer. Newmod II.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de Planossolos no mundo.....	19
Figura 2 - Distribuição dos Planossolos no Brasil.....	20
Figura 3 - Localização dos perfis no estado de Pernambuco no município Lagoa do Ouro, e fotos de cada perfil selecionado.....	31
Figura 4 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do perfil 1, Horizonte A.	37
Figura 5 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do perfil 1, Horizonte Bt.	38
Figura 6 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do perfil 1, Horizonte Cr.	38
Figura 7 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do perfil 2, Horizonte A	39
Figura 8 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do Perfil 2, Horizonte Bt.	39
Figura 9 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do Perfil 2, Horizonte Cr.	40
Figura 10 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 1, Horizonte A.	41
Figura 11 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 1, Horizonte Bt.	41
Figura 12 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 1, Horizonte Cr.	42
Figura 13 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 2, Horizonte A	42
Figura 14 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 2, Horizonte Bt	43
Figura 15 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 2, Horizonte Cr.	43
Figura 16 - DRX da fração argila total analisados na forma de pó não orientado do Perfil 1. Sendo A = Horizonte A (0-13cm);B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm).	45

Figura 17 - DRX da fração argila fina analisados na forma de pó não orientado do Perfil 1. Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm).	46
Figura 18 - DRX da fração argila total analisados na forma de pó não orientado do Perfil 2. Sendo: A (0-9cm); B: Horizonte Bt (34-50cm); C: Horizonte Cr (50-70+cm).	48
Figura 19 - DRX da fração argila fina analisados na forma de pó não orientado do Perfil 2. Sendo A: Horizonte A (0-9cm); B: Horizonte Bt (34-50cm); C: Horizonte Cr (50-70+cm). .	50
Figura 20 - DRX na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro da argila total Perfil 1. Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm).	51
Figura 21 - DRX da fração argila fina na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro Perfil 1, Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm).	52
Figura 22 - DRX da fração argila total na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro Perfil 2. Sendo: A (0-9cm); B: Horizonte Bt (34-50cm); C: Horizonte Cr (50-70+cm).	53
Figura 23 - DRX da fração argila fina na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro Perfil 2. Sendo: A (0-9cm); B: Horizonte Bt (34-50cm); C: Horizonte Cr (50-70cm+).	54
Figura 24 - DRX da fração argila total na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro saturadas com lítio aquecidas a 270°C e solvatadas com etileno glicol (ETG) Perfil 1. Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm)	55
Figura 25 - DRX da fração argila fina na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro saturadas com lítio aquecidas a 270°C e solvatadas com etileno glicol (ETG) Perfil 1. Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm).	56
Figura 26 - DRX dos planos 060 para argila total e fina do perfil 1.....	57
Figura 27 - DRX dos planos 060 para argila total e fina do perfil 2.....	57
Figura 28 - Modelagem dos difratogramas das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 1. (A) – Horizonte A-Total; (B) – Horizonte A-Fina; (C) – Horizonte Bt-Total; (D) – Horizonte Bt-Fina; (E) –Horizonte Cr-Total; (F) – Horizonte Cr-Fina.....	60

Figura 29 - Modelagem dos difratogramas das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 2. (A) – Horizonte A-Total; (B) – Horizonte A-Fina; (C) – Horizonte Bt-Total; (D) – Horizonte Bt-Fina; (E) –Horizonte Cr-Total; (F) – Horizonte Cr-Fina.	61
Figura 30 - Imagem do MET - Perfil 1 para argila fina Horizonte Bt – Empilhamento dos filossilicatos.	65
Figura 31 - EDS para imagem do MET - Perfil 1 argila fina Horizonte Bt – Empilhamento dos filossilicatos.	65
Figura 32 - MET-EDS do perfil 1 argila fina Horizonte Bt – Empilhamento de filossilicatos.	66
Figura 33 - MET-EDS do perfil 1 argila total Horizonte Bt – Empilhamento de filossilicatos.	67
Figura 34 - Imagem do MET do empilhamento de filossilicatos associados a haloisita do perfil 2 para argila fina e total do Horizonte Bt.....	68
Figura 35 - Imagem da caulinita do MET do perfil 2 para argila total do Horizonte Bt.....	68
Figura 36 - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras do perfil 1, horizonte Bt, argila total e fina.	69
Figura 37 - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras do perfil 2, horizonte Bt argila total e fina.	70
Figura 38 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 1 do horizonte A.	72
Figura 39 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 1 horizonte A.	73
Figura 40 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 1 do horizonte Bt.	73
Figura 41 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 1 do horizonte Bt.	74
Figura 42 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 1 do horizonte Cr.	74
Figura 43 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 1 do horizonte Cr.	75
Figura 44 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 2 do horizonte A.	75

Figura 45 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 2 do horizonte A.....	76
Figura 46 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 2 do horizonte Bt.....	76
Figura 47 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 2 do horizonte Bt.....	77
Figura 48 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 2 do horizonte Cr.....	77
Figura 49 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 2 do horizonte Cr.....	78
Figura 50 - Espectros de FTIR do perfil 1 da fração argila total para os horizontes A, Bt e Cr.	79
Figura 51 - Espectros de FTIR do perfil 1 da fração argila fina para os horizontes A, Bt e Cr.	80
Figura 52 - Espectros de FTIR do perfil 2 da fração argila total para os horizontes A, Bt e Cr.	80
Figura 53 - Espectros de FTIR do perfil 2 da fração argila total para os horizontes A, Bt e Cr.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Semiquantificação elementar da fração argila fina e total dos perfis 1 e 2.	58
Tabela 2 - Dados das modelagens das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 1.	62
Tabela 3 - Continuação dos dados da tabela anterior das modelagens das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 1.	63
Tabela 4 - Dados das modelagens das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 2.	64
Tabela 5 - Parâmetros Hiperfinos das amostras do perfil 1 e perfil 2 do argila total e fina horizonte Bt.	71

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Hipóteses.....	17
1.2 Objetivos	18
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	18
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3 MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 Descrição da Área	30
3.2 Seleção dos perfis.....	30
3.3 Análises realizadas	32
3.3.1 <i>Preparação das amostras e análise mineralógica</i>	32
3.3.2 <i>Modelagem do Drx</i>	32
3.3.3 <i>Análises dos padrões orientados de Drx na região dos planos 060</i>	33
3.3.4 <i>Microscopia Eletrônica de transmissão com análise elementar por EDS (MET-EDS)</i>	33
3.3.5 <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	34
3.3.6 <i>Análise Térmica (ATD)</i>	34
3.3.7 <i>Espectroscopia de Mössbauer</i>	34
3.3.8 <i>Semiquantificação elementar da Fração argila</i>	35
4 RESULTADOS.....	36
4.1 Mineralogia da fração areia.....	36
4.2 Mineralogia da fração silte.....	37
4.3. Mineralogia da fração Argila	44
4.3.1. <i>Difração de raios X (DRX)</i>	44
4.3.2 <i>Modelagem dos difratogramas de DRX - NEWMOD II</i>	58
4.3.3. <i>Microscopia Eletrônica de transmissão com análise elementar por EDS (MET-EDS)</i>	64
4.3.4. <i>Espectroscopia de Mössbauer</i>	69
4.3.5 <i>Análise Térmica (ATD)</i>	71
4.3.6. <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	78
5 DISCUSSÃO	82
6 CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

Os Planossolos ocupam várias áreas significativas no Brasil e no mundo. São de grande importância na agricultura e apesar de apresentarem muita restrição ao uso agrícola devido ao horizonte subsuperficial adensado. No entanto, a depender da espessura do horizonte A, pode contribuir nas atividades de pecuária extensiva e pastagens, participando de forma efetiva na agricultura de subsistência, principalmente no semiárido nordestino.

Sendo encontrados em áreas altas, baixas e planas da paisagem, estes solos apresentam na sua constituição um aumento acentuado de argila em pequena profundidade dentro do perfil, resultando em uma mudança textural abrupta. Este gradiente textural pode ser consequência de vários processos como transportes de partículas pela fauna do solo, iluviação de argila em suspensão, remoção superficial de argila por erosão, formação de argila 'in situ', ferrólise, descontinuidade litológica, etc.

Devido a este forte acúmulo de argila, a estagnação de água e formação de lençol suspenso é comum em Planossolos, resultando em processos de hidromorfismo temporário. Vale ressaltar que este ciclo com fases aeróbicas e anaeróbicas, contribuem para processos químicos, como a ferrólise citado acima, que também contribuem para a formação do gradiente textural nestes solos.

A mineralogia da fração argila destes solos é bem diversificada apresentando minerais como esmectitas, micas, vermiculitas, caulinitas e interestratificados. Sabendo que as argilas são produtos do intemperismo químico e componentes muito ativos na interface rocha-saprólito-solo, o seu estudo é parte essencial para compreender processos de formação do solo, bem como os atributos e funções dos solos nos ecossistemas.

A mineralogia de solos tem grandes aplicações em diversas áreas da ciência. Na ciência forense, auxiliando investigações criminais; na medicina, com a utilização de minerais para encaminhamento inteligente em quimioterapia além de usos em remédios; na geocronologia para datação do material geológico; nas ciências planetárias como os estudos realizados em Marte, por exemplo, que permitiram avanços devido a mineralogia de superfície; na geofísica, com os dados geofísicos dos minerais utilizados para mapeamento geológico e até mesmo mapeamento de solos; na geologia econômica em que muitos dos minerais são fontes para economia, exemplo da caulinita, presente na produção de papel e entre outras aplicações.

A mineralogia da fração argila, especificamente, também apresenta múltiplas aplicações. No artesanato por meio de produções de peças culturais feitas do 'barro' rico em argila contribuindo para economia local, na construção civil com a produção do concreto, no

uso de cosméticos que trazem benefícios para pele, na produção de cerâmica etc. Na ciência do solo, estes argilominerais apresentam funções em diversas subáreas como pedogênese, química, física, fertilidade, microbiologia, manejo e conservação, poluição do solo, morfologia, classificação e matéria orgânica.

A presença destes minerais no solo contribui para a formação de agregados, permitindo uma eficiente permeabilidade da água e conseqüentemente amenizando processos erosivos. Como apresentam uma grande área específica permitem uma grande capacidade de retenção de água e a presença de cargas elétricas são eficazes na retenção de cátions, sendo fonte de elementos essenciais para as plantas. Além disso, podem ter um papel ambiental muito forte, uma vez que conseguem adsorver metais pesados impedindo que sejam liberados para o ambiente. Vale ressaltar que quando estes minerais estão associados à matéria orgânica estabilizam o carbono no solo contribuindo para o estoque de carbono em solos, mitigando problemas ambientais.

Estudos mais avançados da mineralogia do solo só é possível por meio da combinação de técnicas analíticas, que podem proporcionar uma maior compreensão dos tipos de minerais de argila e sua gênese. Estudos dessa natureza até são recorrentes na ciência do solo pelo mundo, inclusive no Brasil, porém são muitos escassos ou mesmo raros na região semiárida, principalmente nas áreas de suítes graníticas/gnáissicas, bases geológicas predominantes no semiárido brasileiro.

Dessa forma, sabendo da representatividade dos Planossolos formados sobre uma litologia expressiva na região semiárida do Brasil e suas similaridades com a região noroeste da África, o que torna este estudo de importância mundial, se faz necessário pesquisas mais detalhadas para gerar informações mais consistentes a fim de entender melhor a gênese e as funções ecossistêmicas destes solos.

1.1 Hipóteses

1. Devido às condições ambientais, ao longo da área a ser estudada, favorecendo uma incipiente alteração, é esperado que as fases minerais como as esmectitas, ilitas e caulinitas encontram-se, predominantemente, na forma de interestratificados;

2. A principal via de formação de esmectitas em Planossolos em suíte graníticas/gnáissicas é a partir da transformação de micas;

3. É esperado que esmectitas aluminosas sejam os principais tipos encontrados em Planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas na Província da Borborema;

4. As condições de estagnação temporária de água em Planossolos sob o clima semiárido favorece a formação haloísita nesses solos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Avançar nos estudos mineralógicos e elucidar a gênese de minerais da fração argila em Planossolos formados sobre uma suíte granítica/gnássica na Província da Borborema, sob clima semiárido.

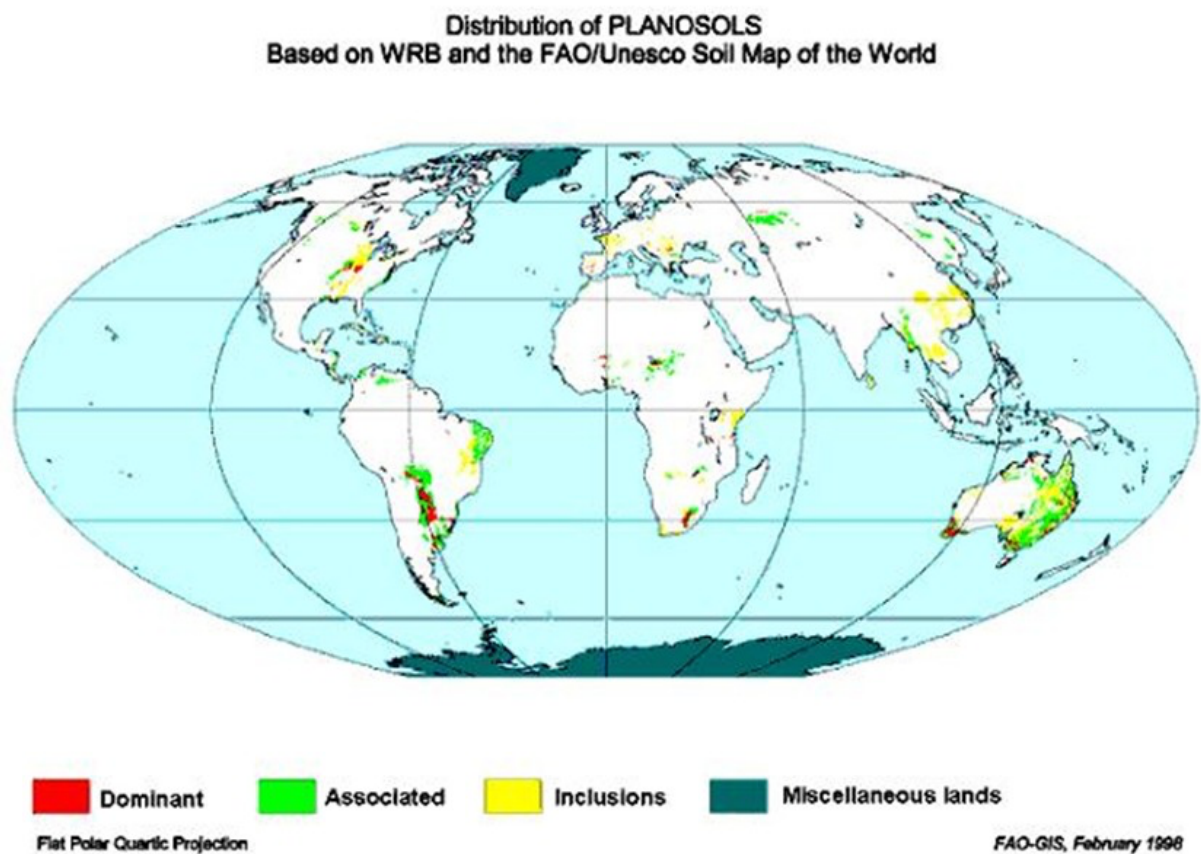
1.2.2 Objetivos Específicos

- Identificar os minerais na fração areia por identificação ótica;
- Identificar os minerais nas frações silte e argila dos solos a serem estudados por DRX;
- Identificar os minerais interestratificados na fração argila;
- Caracterizar mineralogicamente a fração argila por análise térmica diferencial/térmica gravimétrica (ATD/TG) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Estudar cristaloquímica de minerais 2:1 expansíveis empregando a microscopia eletrônica de transmissão com analisador de energia dispersiva acoplada (MET/EDS) e espectroscopia de Mössbauer;
- Elucidar a gênese de minerais na fração silte e argila dos solos a serem estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os Planossolos mundialmente têm uma extensão territorial aproximadamente de 130 milhões de hectares (FAO, 2004). As principais áreas de Planossolos do mundo ocorrem em regiões subtropicais e temperadas. Na América Latina (Sul do Brasil, Paraguai e Argentina), África (zona saheliana, leste e sul da África), leste dos Estados Unidos da América, sudeste da Ásia (Bangladesh e Tailândia) e Austrália.

Figura 1 - Distribuição de Planossolos no mundo



No Brasil, os Planossolos se distribuem principalmente no Nordeste e Pantanal Matogrossense, com os Planossolos Nátricos e Háplicos, além do no Rio Grande do Sul (SILVA et al., 2019) e norte de Roraima, sendo representados pelos Planossolos Háplicos (OLIVEIRA, 2011). No Nordeste, os Planossolos são encontrados nas sub-regiões Sertão e Agreste (LEPSCH, 2011).

No estado de Pernambuco, os Planossolos se distribuem em uma área estimada de 15.175 km² (ARAÚJO FILHO et al., 2000), isto é aproximadamente 15% da área total do Estado, com distribuição geográfica por quase toda zona fisiográfica do Agreste e Sertão (ARAÚJO FILHO et al., 2000).

Figura 2 - Distribuição dos Planossolos no Brasil



Estes solos vêm sendo alvo de grandes estudos no semiárido nordestino relacionados com gênese, mineralogia, microbiologia, micromorfologia e sequestro de carbono (FERREIRA et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2008; PARAHYBA et al., 2010; SOUSA et al., 2020; CAMARA et al., 2021; NEVES et al., 2021) uma vez que, além de ser um ambiente peculiar devido ao clima ser caracterizado por um alto potencial de evapotranspiração (2000 mm / ano) e uma

precipitação média de 700 mm, concentrada em três a cinco meses do ano (SAMPAIO, 1995), os Planossolos têm muita restrição ao uso agrícola, no entanto, a depender da espessura do horizonte A, são utilizados principalmente com pastagem e pecuária extensiva, estando associados de forma efetiva na produção agrícola (IBGE, 2007; FAO, 2014).

Ocorrendo em áreas altas, baixas e planas da paisagem, podendo apresentar o acúmulo periódico de água no solo, os Planossolos apresentam ciclos prolongados de inundação e secagem (VAN BREEMEN; BUURMAN, 2002; SCHAETZL; THOMPSON, 2015). Morfologicamente estes solos apresentam horizontes de coloração clara na maioria das vezes, que mostram sinais de periódica estagnação da água com mudança abrupta de textura, sendo o horizonte subsuperficial mais denso e lentamente permeável, com significativo teor de argila em pequenos intervalos de profundidade (FAO, 2014).

A ocorrência da mudança textural abrupta entre o horizonte A e B destes solos é essencial para o diagnóstico dos mesmos e pode estar relacionada a alguns processos pedogenéticos característicos de áreas com ciclos repetidos do potencial redox, nomeadamente a ferrólise que favorece a destruição de argila devido a múltiplas e consecutivas reações de redução de ferro, oxidação e hidrólise por longos períodos de tempo (BRINKMAN, 1970; VAN RANST; DE CONINCK, 2002; VAN OORT et al., 2017).

Argiluviação (Lessivage) é outro processo pedogenético presente nestes solos e que pode diminuir os teores de argila no horizonte superficial (QUÉNARD et al., 2011). Vale ressaltar que altos teores de Na^+ no solo também podem favorecer a formação de diferenças texturais abruptas, pois seu maior raio iônico promove maior distanciamento e menor interação entre as partículas do solo, ou seja, maior dispersão das argilas e, portanto, maior facilidade na ocorrência de lessivage (SPARKS, 2003; ANDRADE, 2009). A descontinuidade litológica também contribui para a mudança textural abrupta dos Planossolos uma vez que, é definida como uma mudança clara ou abrupta na distribuição do tamanho das partículas ou composição mineralógica dentro do perfil do solo (IUSS Working Grupo WRB, 2014).

A granulometria tem grande papel nos estudos dos solos devido a distribuição de suas partículas constituintes (Areia, silte e argila). As frações mais grosseiras, sendo elas areia e silte apresentam grande importância e impacto nos funcionamentos dos solos (HARDY et al., 1999; CYLE et al., 2016; LIU et al., 2020; KALATHOOR et al., 2021; ZHANG et al., 2021). Essas frações são representadas pelos minerais primários que são formados em condições de alta temperaturas e/ou pressão. Os principais constituintes dessas frações em Planossolos na região nordeste é bem diversificada, devido à variedade de materiais de origem para este tipo de solo. Quartzo, feldspatos, hornblenda, ilmenita e traços de mica, magnetita, titanita, turmalina,

anfíbólio e biotita representam bem os minerais dessas frações neste ambiente (JACOMINE et al., 1972; PARAHYBA et al., 2010).

A fração argila desempenha um papel crucial nos atributos físicos e químicos do solo, compreender questões relativas à origem e formação dos minerais dessa fração têm assumido destaque e importância na pesquisa em ciências do solo (VELDE; MEUNIER, 2008). Além disso, conhecendo melhor estes minerais, contribuirá para determinação das funções do solo estudado e dos serviços ecossistêmicos (CÉBRON et al., 2015; OWLIAIE et al., 2006; VELDE; MEUNIER, 2008). Nos Planossolos, essa fração apresenta grande destaque devido a sua expressividade em profundidade e são representadas pelos minerais secundários como as esmectitas, interestratificados, micas, caulinita e vermiculita (MOTA et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2003; CORINGA et al., 2012; FERREIRA et al., 2016; SOUSA, 2019).

Millot (1964) postulou três fontes principais de origem destes minerais em solos, como herança da litologia local ou material intemperizado pré-existente, transformação, que envolve mudanças na estrutura da entrecamada, e neoformação que envolve a cristalização de géis ou soluções. Atualmente, os autores costumam também incluir a deposição eólica de material alóctone como outra importante fonte de minerais argilosos nos solos (SKIBA, 2007; EGLI et al., 2020).

Os argilominerais são componentes-chave nos ecossistemas do solo, controlando processos fundamentais como a pedogênese (VELDE; MEUNIER, 2008), a captação e liberação de elementos essenciais (CANER et al., 2014; WAROSZEWSKI et al., 2016) através da capacidade de troca catiônica (CTC) e da interação com a matéria orgânica (SIX et al., 2000; DUIKER et al., 2003), a disponibilidade de nutrientes (BARRÉ et al., 2008; SIMONSON et al., 2009) e a mobilidade de elementos tóxicos (TASHIRO et al., 2018). Nas propriedades físicas, contribuem para uma melhor agregação (TISDALL; OADES, 1982; EDWARDS & BREMNER, 1967), influenciando na textura e estrutura (DENEFF; SIX, 2005; NORTON et al., 2006; REICHERT et al., 2009), e ainda apresentam um papel importante na condutividade hidráulica controlando o fluxo de água nos solos (MARESCHAL; TURPAULT; RANGER, 2015; CHERTKOV et al., 2002).

Na fração argila, como já dito anteriormente, os principais argilominerais encontrados em Planossolos são esmectitas, interestratificados, micas, caulinita e vermiculita (MOTA et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2003; CORINGA et al., 2012; FERREIRA et al., 2016; SOUSA, 2019). Estes minerais de argila apresentam papéis e implicações importantes em vários estudos da ciência do solo, como demonstrado abaixo.

Um dos grupos de minerais de grande importância para os solos são as micas. Além de disponibilizar potássio para plantas, as micas são precursoras de minerais como illita, vermiculita e esmectita (DIXON, 1989). Apresentando em sua classificação dois grupos, as micas podem ser trioctaedrais, sendo representada pela biotita, mineral de fácil alteração e fonte de muitos elementos essenciais, e dioctaedrais representado pela muscovita, mineral bastante resistente ao intemperismo, logo de difícil liberação de elementos (MACKINTOSH; LEWIS, 1968). Em relação a sua formação, podem se formar a partir do resfriamento do magma, durante o metamorfismo e pelo processo de diagênese (FANNING et al., 1989; THOMPSON; URKRAINCYK, 2002).

As micas, na fração argila, são denominadas illita, mineral formado por transformação de filossilicatos e com tendência de ser mais abundante na fração argila grossa (2 a 0,2 μ m). As illitas são mais encontradas em rochas sedimentares consolidadas em profundidade (MOORE; REYNOLDS, 1997). Vários trabalhos têm mostrado a importância deste mineral, tanto em estudos microbiológicos como em estudos ambientais (VANEK et al., 2010; JACOBSON et al., 2005; KIM et al., 2004, ZHANG et al., 2007a, ZHANG et al., 2007b, VORHIES; GAINES, 2009, DONG et al., 2009, JAISI et al., 2011, KOO et al., 2014, LIU et al., 2014, LIU et al., 2015).

As vermiculitas, importante componente do grupo de argilominerais, pertence aos filossilicatos 2:1. Esses argilominerais são encontrados nos mais variados ambientes e contribui de forma significativa na CTC dos solos, e o que fará os mesmos permanecerem estáveis dentro de um sistema solo será a alta atividade de silício. A vermiculita encontrada em solo é predominantemente resultado da transformação de filossilicatos (GRUNER, 1934; KOGURE et al., 1996). Estudos como Yin et al. (2013), Da Fonseca et al. (2005), Goto et al. (2014), mostram a importância destes minerais da fração argila quanto a pedogênese, radioatividade, capacidade de remover vários poluentes e ao seu potencial uso em métodos de remediação.

Outro grupo de argilominerais bastante relevantes são as esmectitas. As esmectitas, anteriormente conhecidas como grupo montmorilonita, são de extrema importância em muitos estudos de solos (OLSON et al., 2000). Estes argilominerais podem ser aplicados com sucesso na sorção de poluentes orgânicos (SHAH et al., 2018) e na adsorção de hormônios e metais pesados (BURGOS et al., 2016; BHATTACHARYYA et al., 2006). Outros trabalhos como Beare et al. (2014), Tipper et al. (2010) e Vigier et al. (2008) intensificam a importância de se estudar estes argilominerais.

As esmectitas pertencem a um grupo de minerais argilosos do tipo 2:1 expansíveis, com alta superfície específica e são classificadas em dois grupos: dioctedral e trioctedral.

Montmorilonita, beidelita e nontronita representando o grupo dioctaedral e hectorita, saponita e sauconita o grupo trioctaedral. Apresentam uma propriedade característica de poder expandir e contrair suas estruturas, mantendo a integridade cristalográfica (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Esses argilominerais, assim como outros, têm como processo de formação no solo por transformação e neoformação e podem ter uma origem detrítica quando herdadas diretamente do material de origem ou de origem autigênica (BORCHARDT, 1989). Sendo assim, podem ser formados pela transformação de outros filossilicatos (Mica, clorita, vermiculita e etc), e ainda pela neoformação da precipitação de elementos da solução do solo (ALLEN; HAJEK, 1989). Em trabalhos como Mizota et al. (1996), Egli et al. (2003), Souza-Júnior et al. (2010), Andrade et al. (2014), e Borelli et al. (2014) podemos observar a presença da esmectita derivada destes caminhos de formação.

Em relação aos Planossolos, Parahyba et al. (2010) e Oliveira et al. (2008), sugerem que no semiárido nordestino o processo de formação das esmectitas é por transformação, porém não se tem subsídio suficiente para assegurar essa informação. Sousa et al. (2020) observou que as esmectitas podem estar sendo formadas a partir da alteração de anfibólios, piroxênios e de micas (biotita e muscovita), não descartando uma possível neoformação a partir da alteração de feldspatos.

Pertencente ao grupo dos filossilicatos 1:1 e dos caulins, a caulinita também é classificada como argilomineral e tem importantes aplicabilidades no solo quanto à compressibilidade, sorção de elementos, estabilização de carbono, textura, entre outros (ANGIO et al. 2005; GRATCHEV et al. 2015; BRUUN et al 2010; ALLEN; HAJEK, 1989; TAYLOR; EGGLETON, 2001). Sua formação no ambiente de solo é relacionada com alta relação de Al/Si, pH baixo e virtual ausência de sódio, cálcio, magnésio, e ferro na solução do solo (MELO; WYPYCH, 2009). Em geral, estes minerais é o produto do intemperismo de minerais primários sob condições ácidas, dessa forma representa um estágio avançado de intemperismo em relação a outros minerais secundários silicatados.

Neste mesmo grupo, também encontramos a haloisita que se diferencia da caulinita por apresentar água na sua estrutura. É importante entender que a haloisita é fundamentalmente diferente, pois possui uma estrutura de 2 camadas, enquanto a caulinita possui uma estrutura de 1 camada (BAILEY, 1989). Apresenta formatos esferoidal e tubular (SUDO; YOTSUMOTO, 1977) e também podem conter ferro na estrutura (WADA & MIZOTA, 1982). Na ciência do solo, este mineral tem papel importante em estudos na área ambiental com poluentes orgânicos, pedogênese, depósitos de terras raras na crosta e também foi explorada por outros estudos,

(YUAN et al., 2008; RYAN et al., 2016; GAO et al., 2017; WEI et al., 2019; MASSARO et al., 2020; XIA et al., 2021).

Por fim, em virtude de graus crescentes de intemperismo e mudanças nas condições climáticas, temos os interstratificados. Estes minerais são filossilicatos que possuem 2 ou mais tipos de camadas empilhadas no mesmo cristal, isso é possível porque as duas unidades estruturais que compõem os argilominerais, as folhas octaédricas e tetraédricas, possuem características químicas geométricas e cristalinas semelhantes (CUADROS; FIORE; HUERTAS, 2013). Minerais interestratificados são caracterizados por apresentarem sequências de camadas, no plano 001, com estrutura diferenciada (MOORE; REYNOLDS, 1997). Assim, é possível observar no mesmo mineral a presença de entrecamadas com e sem potássio, caracterizando argilominerais interestratificados ilita-vermiculita, por exemplo (VELDE; PECK, 2002).

A ordem das camadas é geralmente expressa usando a variável estatística Reichweite ou R (JADGOZINSKI, 1949). Representando a probabilidade de encontrar uma camada B após um tipo específico de camada (A ou B) ou conjunto de camadas. Também pode ser definido como o controle que encontrar uma camada (A ou B) ou um conjunto delas, tem sobre a probabilidade de encontrar uma camada B próxima a ela. Se não existir este controle, há uma distribuição aleatória e o valor de R é zero, expresso R_0 . Se o caso é que cada camada A é seguida por uma camada B (ABABABAB ou ABBABBBABAB), o valor de R é 1 (R_1) (CUADROS; FIORE; HUERTAS, 2013). Todos os minerais interestratificados com $R > 1$ são chamados ordenados, ao contrário da sequência aleatória R_0 .

Os interestratificados são nomeados utilizando o nome dos minerais separados por hífen, por exemplo, ilita-esmectita, caulinita-esmectita e etc. O primeiro mineral é aquele com o menor espaçamento basal. Existem vários estudos destes minerais associados a gênese, química, mineralogia e microbiologia evidenciando a importância dos mesmos no funcionamento e comportamento do solo (DUDEK et al. 2006; BORTOLUZZI et al. 2007; OLIVEIRA et al. 2018; HONG et al. 2016; RYAN et al. 2016; YIN et al. 2016; AUSTIN et al. 2020). Alguns trabalhos relacionados a ilita-esmectita, ilita-caulinita, ilita-vermiculita e caulinita-esmectita mostram que o clima é fator principal para alteração destes interestratificados (HONG et al. 2012, 2014; HAN et al. 2014). Lima (2018) observou que a presença de interestratificados esteve mais relacionada à pedogênese e se deu via transformações mineralógicas graduais.

Com o avanço dos estudos mineralógicos, o uso de técnicas de modelagens dos dados estruturais relacionado aos padrões orientados e não orientados de DRX, associados com

espectroscopia de Mössbauer, microscopia eletrônica de transmissão com microanálise elementar por EDS (MET-EDS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e análises térmicas (ATD-TG) podem ser um mecanismo para responder processos de transformação/formação envolvendo argilominerais com mais compreensão (ANDRADE et al., 2014), bem como ser eficiente na caracterização detalhada e enriquecedora das frações finas dos solos (HUBERT et al., 2009; HUBERT et al., 2012; DUMON et al., 2014; VIENNET et al., 2015; CUADROS et al., 2013), fundamental para as interpretações relacionadas aos processos pedogenéticos.

Vários estudos relatam que a combinação do DRX com o Newmod (técnica de modelagem) é bastante eficiente para avaliar o efeito do tempo na formação do solo (RIGHI; MEUNIER, 1991; RIGHI et al., 1995; HARDY et al., 1999; EGLI et al., 2001, 2008; VELDE et al., 2003; VINGIANI et al., 2004; MONTAGNE et al., 2008) e da macrofauna (JOUQUET et al., 2007). Na mineralogia da argila, pode contribuir na caracterização mais minuciosa entre as interações de argilominerais e matéria orgânica em relação ao sequestro de carbono (FONTAINE et al., 2007) e ainda permite uma identificação mais confiável e completa dos tipos de argila presentes no solo estudado, assim como a quantificação de suas proporções relativas, sendo essencial para a compreensão da gênese e dinâmica do solo (HUBERT et al., 2009; HUBERT et al., 2012).

O Newmod é um programa de computador que permite a simulação de padrões de DRX de pó unidimensional de minerais de argila interestratificados e tem sido amplamente aplicado na interpretação quantitativa de padrões de difração destes minerais (REYNOLDS, 1985). Este programa foi adaptado para filossilicatos e revolucionou a interpretação de padrões de DRX porque forneceu a cada usuário as ferramentas matemáticas para simular padrões de DRX de praticamente todas as camadas de interestratificação de silicato de dois componentes possíveis como illita-esmectita (WILSON et al., 1992; BERKGAUT et al., 1994; RENAC; MEUNIER, 1995; JABOYEDOFF; THELIN, 1996; JABOYEDOFF; COSCA, 1999; dE LA FUENTE et al., 2002; GUALTIERI et al., 2008), caulinita-esmectita (CUADROS; DUDEK, 2006; DUDEK et al., 2006) e clorita-caulinita (HILLIER; VELDE, 1992). Trabalhos recentes mostram o uso dessa ferramenta que possibilita grande discussão dentro da ciência do solo quanto a presença dos argilominerais e seu funcionamento no solo (ANDRADE et al. 2014; OLIVEIRA et al. 2018; AUSTIN et al. 2020; SOUSA et al. 2021).

A espectroscopia de Mössbauer associada à DRX permite estudos de identificação, quantificação e caracterização de ferro nos minerais (COSTA; BIGHAM, 2009). Essa técnica é baseada na absorção ressonante de radiação gama emitida de uma fonte radioativa por núcleos

do mesmo tipo que a fonte, presentes em sólidos. É possível conseguir identificar o estado de oxidação do ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), se ocorrem em sítios tetraedrais ou octaedrais e ainda compreender sobre a valência e propriedades magnéticas do ferro no mineral. Dessa forma, a utilização dessa técnica fornece informações químicas importantes sobre os minerais analisados.

A técnica de espectroscopia ^{57}Fe Mössbauer oferece várias vantagens para estudos de compostos contendo ferro (MURAD, 1998). É específico para ferro e os resultados (ou seja, os vários parâmetros de Mössbauer) são extremamente sensíveis às características eletrônicas, magnéticas e estruturais das fases que apresentam este elemento. Dessa forma, permite a identificação da fase e a análise quantitativa da fase de óxidos de ferro que estão presentes em concentrações relativamente pequenas nos agregados do solo e que muitas vezes são difíceis de resolver em padrões de DRX.

Os primeiros espectros de Mössbauer de minerais dos grupos filossilicatos foram publicados por Pollak et al. (1962). A partir disso, vários estudos usaram esse método para examinar a ocupação do local e o estado de valência do ferro em uma ampla variedade de composições, destacando pesquisas que envolvem os argilominerais e interestratificados (LOAYZA et al. 2011; SILVA et al. 2013; PIZARRO et al. 2017; PERETYAZHKO et al. 2017; FOX et al. 2021). Estudo de Andrade et al. (2018) indicaram que o Fe^{2+} deve estar associado às posições octaedrais da illita, ou seja, associando que parte da carga deve estar sendo gerada pela presença de Fe^{2+} na lâmina octaedral deste grupo, aumentando à medida que a carga na camada aumenta.

O uso da microscopia eletrônica de transmissão com microanálise elementar por EDS é ideal para estudos na fração argila, uma vez que faz a determinação sistemática da morfologia dos cristais em partículas de até 10nm, resolução direta e in situ de espaçamentos basais de cristais de até 0,1nm de tamanho, fornecendo uma informação detalhada sobre a morfologia dos cristais e sua composição química (FABRIS et al., 2009). Andrade et al. (2014) conseguiram sugerir em seus estudos que o mineral passava por uma transformação gradual com base na composição química analisada por microscopia eletrônica de transmissão e conseguiram diferenciar grupos de illita e esmectita pela morfologia e composição elementar dos cristais. Outros de estudos relacionados a gênese de argila também utilizaram essa ferramenta para melhor identificar estes minerais e sua composição química (HELVACI et al., 2017; BATISTA et al., 2018; PUTZOLU et al., 2020).

Em relação ao uso da técnica das análises térmicas, durante grande parte do tempo foram aplicadas ao estudo de solos. Foi no final da década de 1930 que a análise térmica encontrou

sua maior e mais intensa aplicação na mineralogia (MACKENZIE, 1957; MACKENZIE; MITCHELL, 1962). O primeiro uso da análise térmica na ciência do solo é relatado em 1935, quando Agafonoff aplicou a técnica as argilas do solo (MACKENZIE; MITCHELL, 1972). Diversos estudos apontam que essa ferramenta associada a outras técnicas, permitem o avanço de dados de argilominerais e de interestratificados (YENIYOL, 2007; PLANTE et al. 2009; MANOHARAN et al. 2012; SRUTHI et al. 2019; PLEVOVA et al. 2020).

As principais reações térmicas dos argilominerais são geralmente a perda de água adsorvida e água molecular das entrecamadas, desidroxilação e formação de fases desidroxiladas quase estáveis e, finalmente, recristalização e formação de novas fases (HATAKEYAMA et al., 1998; GUGGENHEIM et al., 2001). A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica para avaliar a diferença de temperatura usando um conjunto de termopares entre uma substância e um material de referência (geralmente inerte) em relação ao tempo ou à temperatura, uma vez que as duas amostras são submetidas a regimes de temperatura idênticos em um ambiente. O DTA permite identificar reações exotérmicas (liberação da energia da amostra em relação à referência) e endotérmicas (absorção da energia da amostra em relação à referência) em função da temperatura e é na maioria das vezes aplicada para a determinação de diagramas de fase e pesquisas de decomposição.

Aplicando a DTA, é possível avaliar todas as reações e processos que contribuam para uma mudança de energia durante o aquecimento ou resfriamento de uma determinada amostra (SMYKATZ-KLOSS, 1982), incluindo reações endotérmicas devido à desidratação, desidroxilação, decomposição estrutural e transformação, mudanças magnéticas, sinterização e fusão, ou evaporação e sublimação, bem como reações exotérmicas devido à oxidação/queima de matéria orgânica, oxidação de ferro ou cristalização de material amorfo.

Por fim, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta muito útil para o estudo de componentes minerais e orgânicos de amostras de solo. A espectroscopia FTIR permite uma caracterização sensível de minerais e matéria orgânica do solo (MOS), favorecendo melhores detalhes sobre composição química, substituição isomórfica, cátions na entrecamada e cristalinidade, obtendo assim importantes informações na identificação dos minerais, propriedades de suas superfícies e reatividade (WILSON, 1994; MARGENOT et al. 2017). Dessa forma, além de incrementar a caracterização química e estrutural dos minerais presentes nos locais de estudo, é possível verificar modificações associadas também à interestratificação (CUADROS; DUDEK; PETIT; RIGGHI; MADEJOVÁ, 2006; ANDRADE et al., 2018).

No semiárido nordestino, apesar das caracterizações existentes (PARAHYBA et al., 2010; DA SILVA, 2018; SÁ, 2018; SOUSA et al., 2020; CAMARA et al., 2021; NEVES et al., 2021) a aplicação combinada dessas técnicas avançadas de caracterização para gênese de argilominerais em solos sobre uma suíte granítica/gnáissica ainda são ausente.

Dessa forma, sabendo da representatividade dos Planossolos formados sobre uma litologia expressiva na região semiárida do Brasil e suas similaridades com a região noroeste da África, o que torna este estudo de importância mundial, se faz necessário pesquisas mais detalhadas para gerar informações mais consistentes a fim de entender melhor a gênese e as funções ecossistêmicas destes solos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição da Área

O estudo de gênese de minerais foi realizado com solos provenientes do estado de Pernambuco. Levando em consideração a ordem do solo desejada, foi escolhido o município de Lagoa do Ouro.

A paisagem da região é caracterizada pela unidade de relevo Planalto da Borborema, uma área com altitude variando de 400 a mais de 1000 metros, com drenagem complexa (BRASIL, 2004) e Depressão Sertaneja caracterizada por uma superfície de pediplanação monótona, um relevo suave-ondulado, sendo cortada por vales estreitos, com vertentes dissecadas (CPRM, 2005d,e). O clima classificado por Bsh segundo Koppen, com precipitação pluviométrica anual de 750 mm (CLIMATE-DATA.ORG, 2019; APAC, 2019).

Encontra-se inserido geologicamente na Província Borborema, sendo formada por litotipos dos complexos Cabrobó (composto por xisto, gnaisse, leucognaisse, metarcóseo, metagrauvaca e quartzito), Belém do São Francisco (composto por leuco-ortognaisse e tonalito-granidiorítico migmatizado e enclaves de supracrustais) e da suíte Calcialcalina de Médio Alto Potássio Itaporanga (composto por granito, granidiorito porfirítico associado a diorito) (BRASIL, 2005).

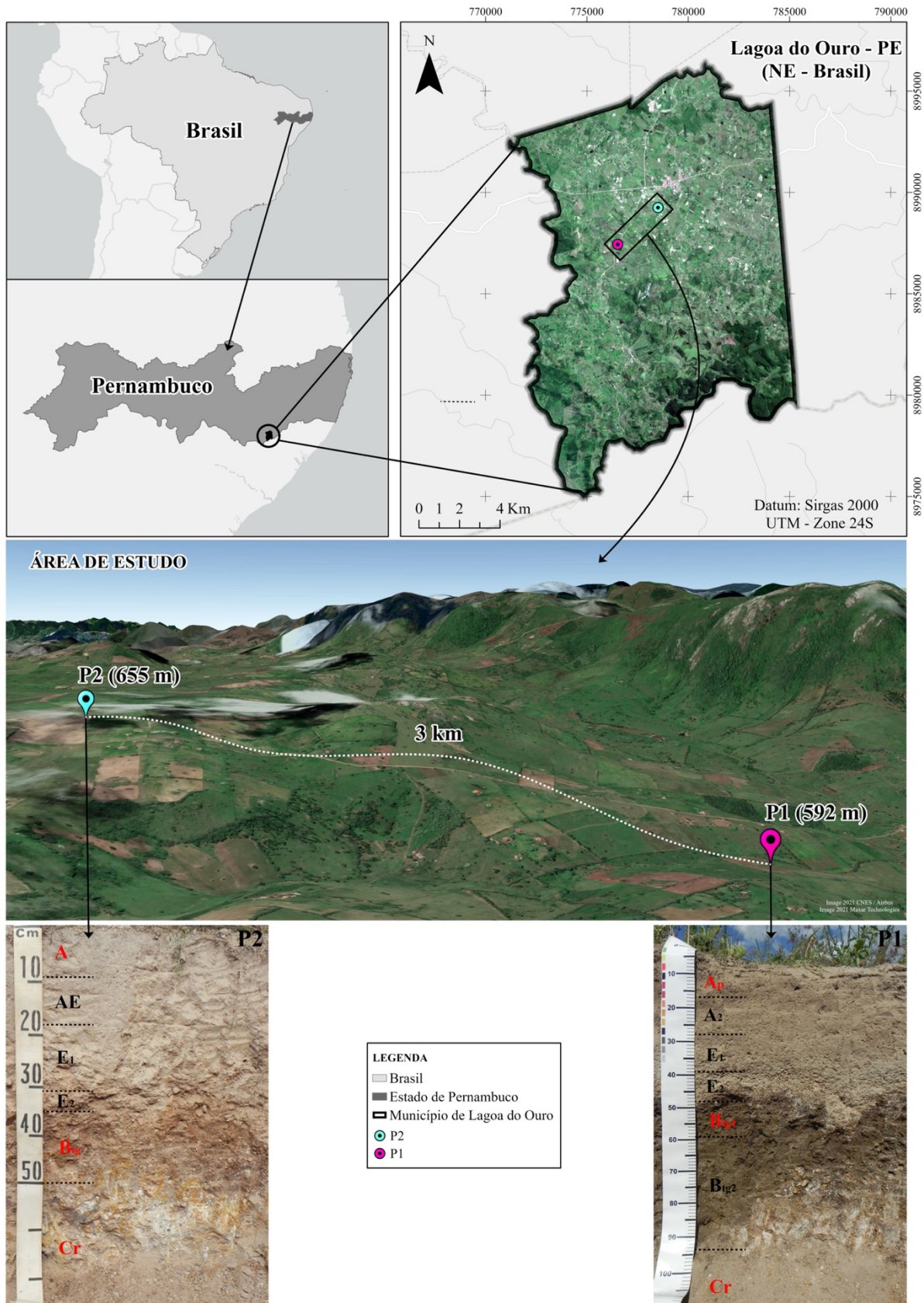
A área específica de estudo foi selecionada com base em mapas geológicos e estudos pedológicos prévios (MENDES et al., 2009), e o granito leucocrático foi escolhido por sua relação com a formação de Planossolos no Planalto da Borborema.

3.2 Seleção dos perfis

Dois perfis de Planossolos ao longo da Província Borborema foram selecionados por meio de tradagens diversas, sendo considerados principalmente os aspectos climáticos, posição na paisagem e a composição geológica da área, com vegetação local preservada. A coleta foi realizada, e os perfis foram abertos e em seguida realizados a caracterização morfológica dos solos de acordo com a WRB (FAO, 2022). As classificações dos perfis ficaram da seguinte forma: O perfil 1 (P1) na parte mais baixa da paisagem (altitude de 592m) foi classificado como Eutric Leptic Planosol (arenic, densic, ochric, sodic) e o perfil 2 (P2) na parte mais alta (altitude 655m) como Eutric Leptic Planosol (densic, magnesian, ochric) (Figura 3).

As descrições morfológicas e análises químicas, físicas e micromorfológicas foram realizadas por Sousa et al. (2020).

Figura 3 - Localização dos perfis no estado de Pernambuco no município Lagoa do Ouro, e fotos de cada perfil selecionado



3.3 Análises realizadas

3.3.1 *Preparação das amostras e análise mineralógica*

As análises mineralógicas foram realizadas na Universidade Federal Rural de Pernambuco, no laboratório de mineralogia do solo, nas frações da argila grossa e fina (2-0,2 μm e $< 0,2 \mu\text{m}$) e silte grosso (50-5 μm) sendo determinados por difratometria de raios x. As duas frações (silte e argila) foram fracionadas por meio de centrifugação segundo Jackson (1969). A fração areia foi identificada por meio da microscopia ótica, determinada de acordo com as propriedades macroscópicas, segundo Leinz e Campos (1979).

Também foi realizada nas duas frações (silte e argila) os tratamentos de saturação por K e Mg, os quais foram analisados na forma de microagregados orientados (JACKSON, 1975). As amostras saturadas com K ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) foram analisadas em meio a sucessivos tratamentos de aquecimento, inicialmente a 25 °C e após 3 horas de aquecimento (para cada temperatura), a 110, 350 e 550 °C. As amostras saturadas com Mg ($\text{MgCl}_2 \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$) foram analisadas a temperatura ambiente e posteriormente solvatadas com Etileno Glicol. Além dos tratamentos supracitados, as amostras que apresentaram minerais esmectíticos foram submetidas ao teste de Greene-Kelly, cujo procedimento detalhado encontra-se em Lim e Jackson (1986).

Os critérios empregados para interpretação dos difratogramas e identificação dos minerais constituintes das duas frações foram baseadas no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos picos de difração frente aos tratamentos de saturação e térmicos empregados, conforme apresentado por Jackson (1975), Brown e Brindley (1980) e Moore e Reynolds (1989).

3.3.2 *Modelagem do Drx*

A modelagem dos padrões de amostras orientadas das frações argila total e argila fina sob tratamentos de etilenoglicol, foram realizadas através através do software Newmod II (REYNOLDS, 1985). O programa possibilita a quantificação de cada fase, pura ou interestratificada, através da ferramenta “mixer”. Os detalhes matemáticos relacionados ao procedimento de modelagem são extensos e complexos, sendo amplamente discutidos e detalhados em Reynolds (1980) e Moore e Reynolds (1997).

Detalhes sobre os aspectos teóricos do cálculo da difração de picos basais dos filossilicatos são descritos em Reynolds (1980) e Moore e Reynolds (1997). O efeito das

características cristaloquímicas como Fe octaedral, K na entrecamada e número de camadas por domínio coerente podem também ser introduzidos nos cálculos.

O efeito instrumental é modelado através da inserção dos seguintes parâmetros: comprimento de onda λ (anodo), raio do goniômetro, *Soller slit* e *slit* divergente, dimensão da lâmina de vidro usada e intensidade experimental de uma amostra de referência de quartzo. O coeficiente de absorção para o anodo de Cu utilizado (μ^*) e o fator de orientação das amostras (σ^*) também são considerados. Este fator de orientação é definido como o desvio padrão de um ângulo de 0° (camadas depositadas perfeitamente paralelas à lâmina usada durante o experimento) em uma distribuição gaussiana (MOORE; REYNOLDS, 1997).

O ajuste dos modelos foi realizado através dos valores de R_p , a partir da equação de Howard e Preston (1989). Onde I_{obs} e I_{calc} são mensurados e calculados a partir da intensidade da posição em 2θ .

Equação 1:

$$R_p: \sqrt{\frac{\sum [I_{obs}(2\theta_i) - I_{calc}(2\theta_i)]^2}{\sum I_{obs}(2\theta_i)^2}}$$

3.3.3 Análises dos padrões orientados de Drx na região dos planos 060

As análises para os padrões não-orientados (montagens em pó) foram realizadas no mesmo equipamento de DRX para avaliação do caráter di e trioctaedral. Aproximadamente 1,5 g de material será cuidadosamente depositado em um porta-amostra metálico e fixado de modo a não produzir orientação preferencial. As amostras foram lidas no intervalo de 59 a $64^\circ 2\theta$, passo de $0,02^\circ 2\theta$ e velocidade de varredura de 55 s/passo. Estes critérios serão usados para minimizar a relação ruído/sinal e produzir picos de ótima resolução.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de transmissão com análise elementar por EDS (MET-EDS)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão com microanálise elementar por EDS (MET-EDS) foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais, no centro de microscopia, com o objetivo de investigar a composição elementar de cristais individuais de modo a possibilitar conhecer a composição química dos minerais e auxiliar no cálculo das fórmulas químicas dos minerais. As amostras foram diluídas e dispersas em equipamento de ultrassom e depositadas sobre filme de C em tela de Cu como porta amostra.

Um microscópio eletrônico de transmissão *Philips CM-200* foi usado para visualização de cristais e obtenção de imagens e padrões de difração eletrônica. As análises elementares foram obtidas por meio de um sistema de EDS da marca EDAX (40 s por cristal, a fim de minimizar a perda de álcalis) (VAN DER PLUIJM; LEE; PEACOR, 1988).

3.3.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Realizada na Universidade Federal do Agreste de Pernambuco (UFAPE), a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi analisada nas amostras de argila total e fina, pesando aproximadamente 1 mg de amostra em pó será moída e misturada com 200 mg do sal anidro KBr, em almofariz de ágata. Pastilhas na proporção 0,5 g de material/100 mg de KBr foram obtidas após prensagem, e desidratadas em dessecador por uma noite (RUSSEL; FRASER, 1996). As amostras foram lidas em espectrômetro de infravermelho, *Spectrum two – PerkinElmer*, em modo absorção, nas seguintes condições: intervalo de varredura de 400-4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} , acumulação de 32 varreduras e intervalo de 1 cm^{-1} .

3.3.6 Análise Térmica (ATD)

As análises térmicas foram realizadas no laboratório de mineralogia do solo na UFRPE, em nas amostras de argila total e argila fina que passaram por tratamentos prévios de remoção dos óxidos de ferro livre, através da extração com ditionito-citrato-bicarbonato (DBC), e logo após saturadas com cloreto de Mg a 1mol.L⁻¹.

Em seguida foram deixadas por uma noite em dessecador contendo solução saturada de Nitrato de magnésio, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, a fim de remover a umidade restante nas amostras (Soukup et al., 2008).

As determinações de ATD foram realizadas em um equipamento Netzsch modelo STA 449 F3, com a seguinte configuração de aquecimento: 25 a 1.100° C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto em atmosfera com gás N_2 . Os resultados obtidos foram interpretados por meio do software Proteus® Versão 5.1, Netzsch.

3.3.7 Espectroscopia de Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi realizada na UFMG, no centro de desenvolvimento de tecnologia nuclear (CDTN), nas amostras selecionadas (Argila total e fina dos horizontes Bt dos dois perfis estudados) para a determinação da proporção de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

As análises foram feitas a temperatura ambiente em um espectrômetro convencional equipado com um transdutor (CMTE modelo MA250) controlado por uma unidade de comando por função linear (CMTE modelo MR351) adquirido da Wissel Instruments e detectores da radiação do tipo contador proporcional com câmara de gás com 97% de Criptônio e 3% de CO₂ na pressão de 1atm.

As medidas foram feitas usando geometria de transmissão, aceleração constante e fonte de ⁵⁷Co, mantida a temperatura ambiente. Os espectros Mössbauer foram feitos a temperatura ambiente e ajustados usando funções lorentzianas por meio de mínimos quadrados (programa NORMOS 90 (R. A. Brand). Nos ajustes foram utilizados três dubletos (Fe³⁺) e em alguns casos foi adicionado um quarto dubleto (Fe²⁺).

3.3.8 Semiquantificação elementar da Fração argila

A análise de semiquantificação elementar foi realizada na UFAPÉ, dos elementos: Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, Ti, Mn, e Zr na fração argila total e fina dos solos, através da técnica de Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX), com o objetivo de conhecer a composição dos minerais presentes na fração argila (Wesemael, 1995). As amostras foram analisadas em equipamento Shimadzu EDX-7000, em porta amostra de polipropileno, em atmosfera sob vácuo.

4 RESULTADOS

4.1 Mineralogia da fração areia

Na areia grossa no horizonte A do P1 foram identificados os seguintes minerais: Quartzo (88%), feldspato (por vezes associado a biotita), plagioclásio (2%), microclina (5%), fragmentos de rochas (3%), anfibólio (1%), epidoto (<1%), muscovita (<1%). Na areia fina também foi possível a identificação do quartzo (88%), anfibólio (cerca de 8%), muscovita (1-2%), feldspato (1%), biotita (<1%) e por fim o epidoto com menos de 1%.

No horizonte Bt a areia grossa é descrita com a presença do quartzo (70%), feldspato branco (podendo ser plagioclásio, 15%), anfibólio (7-8%) e micas (biotita e muscovita em torno de 6%) e fragmentos de rochas (1%). A areia fina é representada por quartzo (55%), anfibólio (18%), biotita (15%), feldspato branco (12%) e epidoto (<<1%).

Por fim, no horizonte Cr para a areia grossa foram identificados o quartzo (70%), anfibólio (17%), biotita (8%), muscovita (grandes lamelas, 4%), feldspato branco (podendo ser plagioclásio, aproximadamente 1%) e, fragmentos de rochas (<<1%). A areia fina neste horizonte é composta por quartzo (54%), biotita (25%), anfibólio (15%), feldspato (6%) e epidoto (<<1%).

No P2 a areia grossa e fina os minerais primários foram basicamente os mesmos do P1 com diferentes proporções em todo o perfil. No horizonte A, a areia grossa apresentou o quartzo (94%, muitos amarelados por oxidação), feldspato (5%) e fragmentos de rochas (Aproximadamente 1%). Na areia fina quartzo (94%), anfibólio (5%), feldspato (1%) e biotita (<<1%).

No horizonte Bt a areia grossa é representada pelo quartzo (84%, hialinos ou oxidados, por vezes amarelados), feldspato (15%, (muitas vezes associado a quartzo), mineral máfico não identificado (Aproximadamente 1%) e a muscovita (< 1 %). Na areia fina também foi encontrado o quartzo (89%), anfibólio (7%), feldspato (2%), mineral máfico não identificado, oxidado (2%) e muscovita (<1%).

No horizonte Cr o quartzo (87%) feldspato (12%) biotita (<1%) e muscovita (<< 1 %) foram encontrados na areia grossa e quartzo (91%), biotita (5%), anfibólio (1-2%), feldspato (1-2%), muscovita (1%) e epidoto (<<1%) na areia fina.

Os minerais encontrados na fração areia de ambos os perfis de solos estudados são comuns na litologia granítica/gnáissica na região semiárida do Nordeste (PARAHYBA et al., 2010; SOUSA et al., 2020; CAMARA et al., 2021; SANTOS et al., 2012).

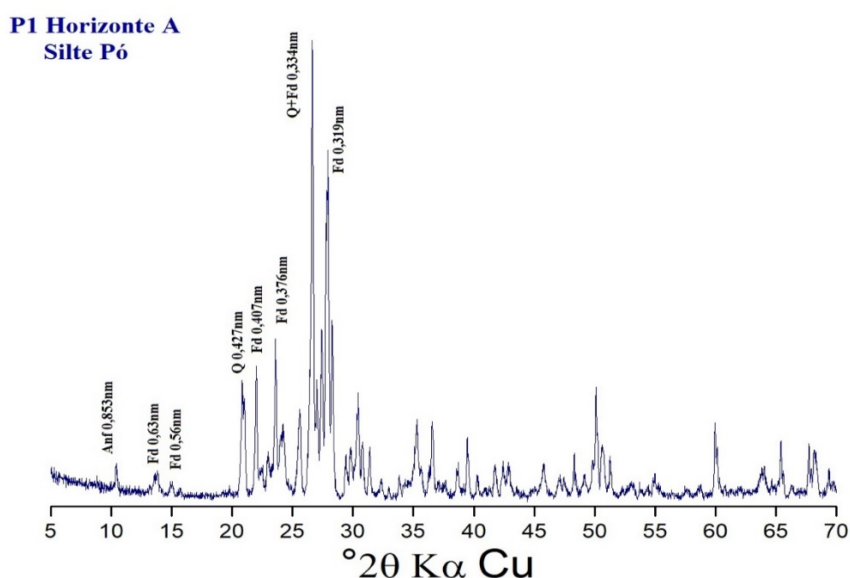
4.2 Mineralogia da fração silte

A composição mineralógica da fração silte é constituída principalmente por feldspatos, quartzo, anfibólios e mica (muscovita/biotita) (ver figuras 4 a 9). Também foram identificados minerais de argila (principalmente do tipo 2:1) nos dois perfis, ocorrendo principalmente caulinita, vermiculita, esmectita, clorita, e possíveis fases interestratificadas (figuras de 10 a 15).

No perfil 1, há presença de anfibólios em todos os horizontes (A, Bt e Cr), os quais foram identificados pela presença do pico de difração em 0,83nm (figuras 4, 5 e 6). O quartzo também está presente nos três horizontes pela ocorrência do pico em 0,427 nm. No horizonte A, encontramos os feldspatos em 0,63nm; 0,56nm; 0,407nm; 0,376nm e 0,319nm. No horizonte Bt estes minerais foram identificados pelos picos de 0,638nm; 0,589nm; 0,405nm; 0,379nm; 0,367nm e 0,319nm. Por fim, no horizonte Cr os feldspatos foram identificados em 0,646nm; 0,406nm; 0,321nm.

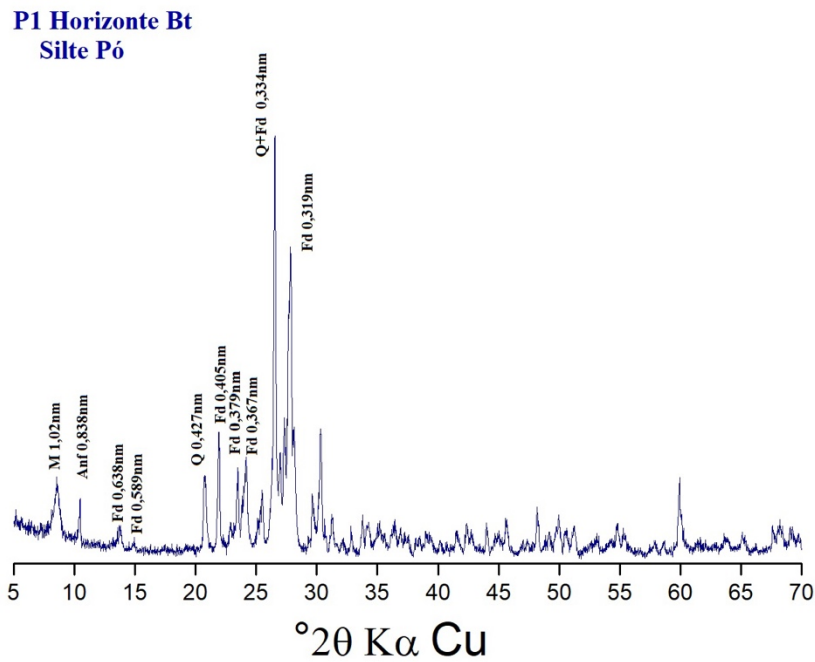
No perfil 2, a presença dos feldspatos no horizonte A foram identificados nos picos 0,642nm; 0,590nm; 0,327nm; 0,321nm e 0,300nm. No horizonte Bt em 0,646nm; 0,405nm; 0,37nm; 0,327nm e 0,321nm. Por fim, no horizonte Cr os feldspatos foram encontrados nos picos 0,646nm; 0,405nm; 0,379nm; 0,368nm; 0,321nm e 0,321nm. Da mesma forma que no perfil 1, no perfil 2 o quartzo também foi identificado nos três horizontes pela presença do pico em 0,427nm (figuras 7, 8 e 9).

Figura 4 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do perfil 1, Horizonte A.



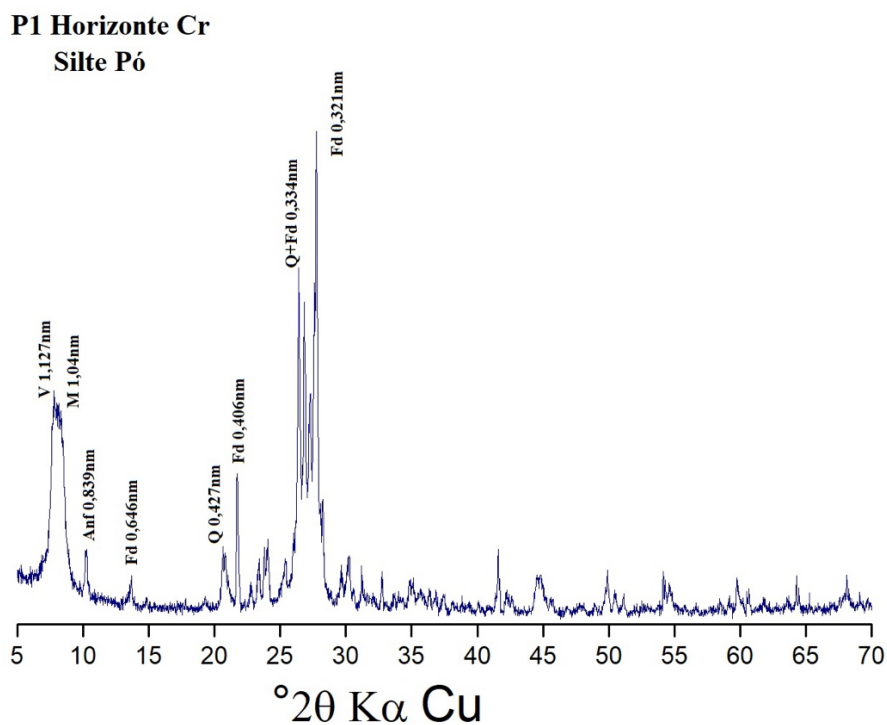
Anf: Anfibólio; Fd: Feldspatos; Q: Quartzo.

Figura 5 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do perfil 1, Horizonte Bt.



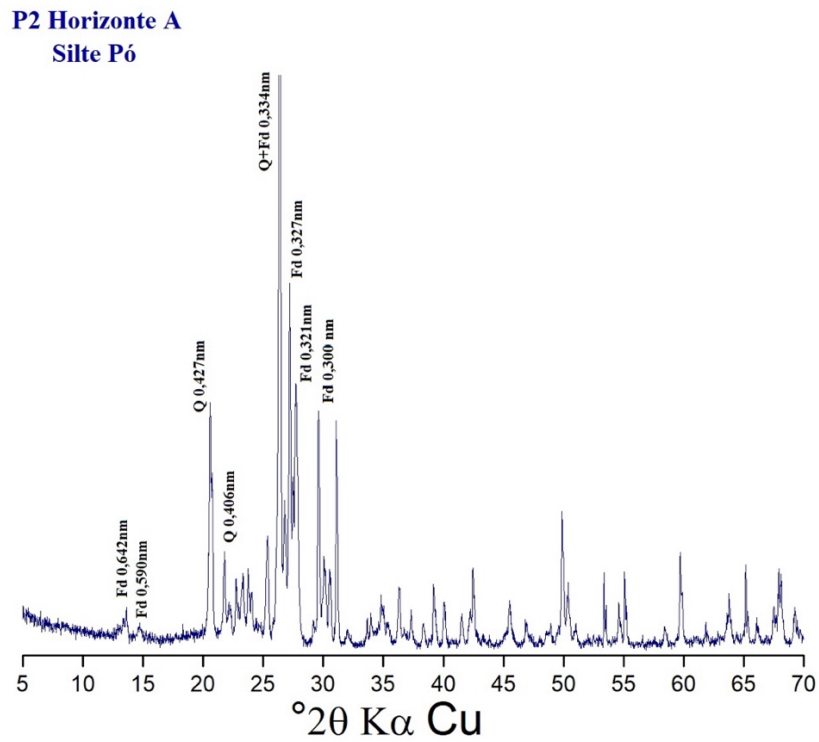
Anf: Anfibólio; M: Mica Fd: Feldspatos; Q: Quartzo.

Figura 6 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do perfil 1, Horizonte Cr.



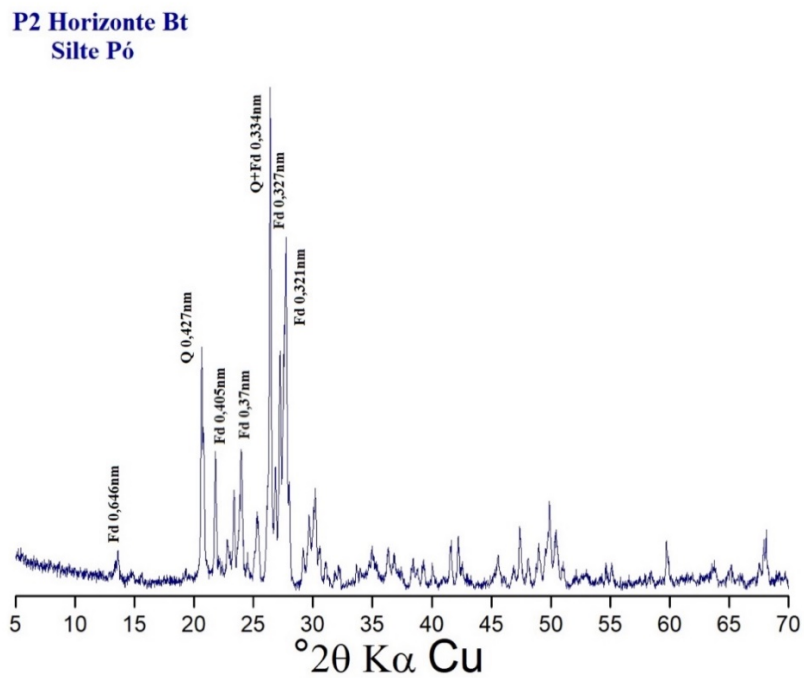
V: vermiculita; M: Mica; Anf: Anfibólio; Fd: Feldspatos; Q: quartzo.

Figura 7 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do perfil 2, Horizonte A .



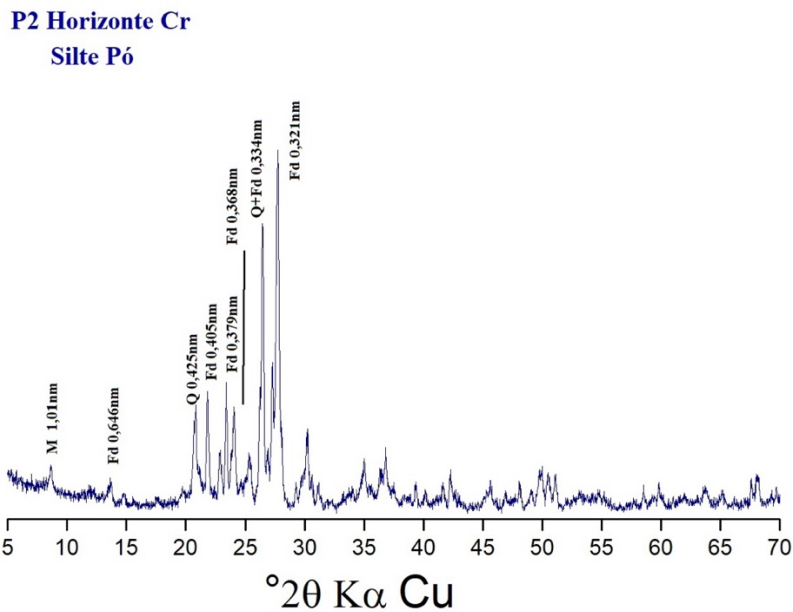
Fd: Feldspatos; Q: Quartzo

Figura 8 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do Perfil 2, Horizonte Bt.



Fd: Feldspatos; Q: Quartzo

Figura 9 - DRX da fração silte analisados na forma de pó não orientado do Perfil 2, Horizonte Cr.

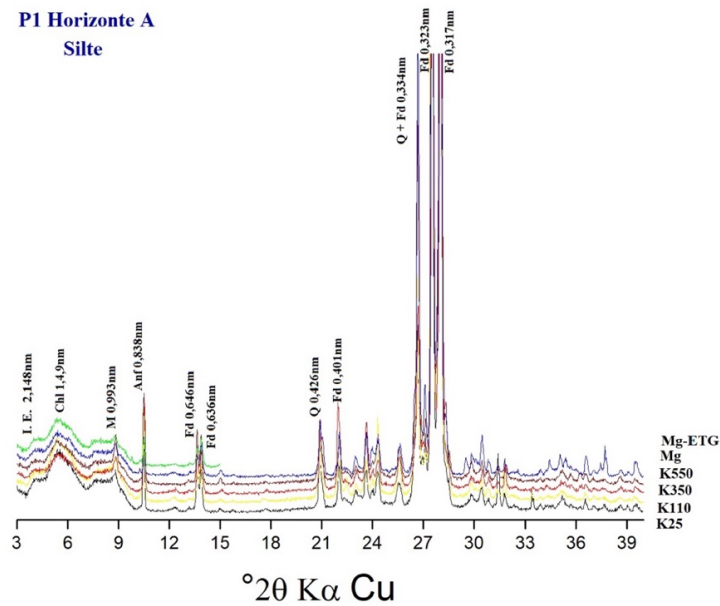


Fd: Feldspatos; Q: Quartzo; M: Mica.

É possível observar nas figuras 10 a 15 que em ambos os perfis e em todos os horizontes encontram-se minerais de argila na fração silte, nos permitindo interpretar que estes minerais já estão se formando desde este tamanho. As esmectitas, cloritas e micas foram os minerais que ocorreram de uma forma geral nos dois perfis. As esmectitas foram identificadas pela presença dos picos de difração em 1,61 a 1,67nm (após solvatação com etilenoglicol), exceto no horizonte A do perfil 1. A clorita foi identificada pelos picos de 1,41 a 1,49 nm, os quais não colapsaram após aquecimento a 550°C. E a mica foi identificada pelo pico em 0,991 a 1,013nm.

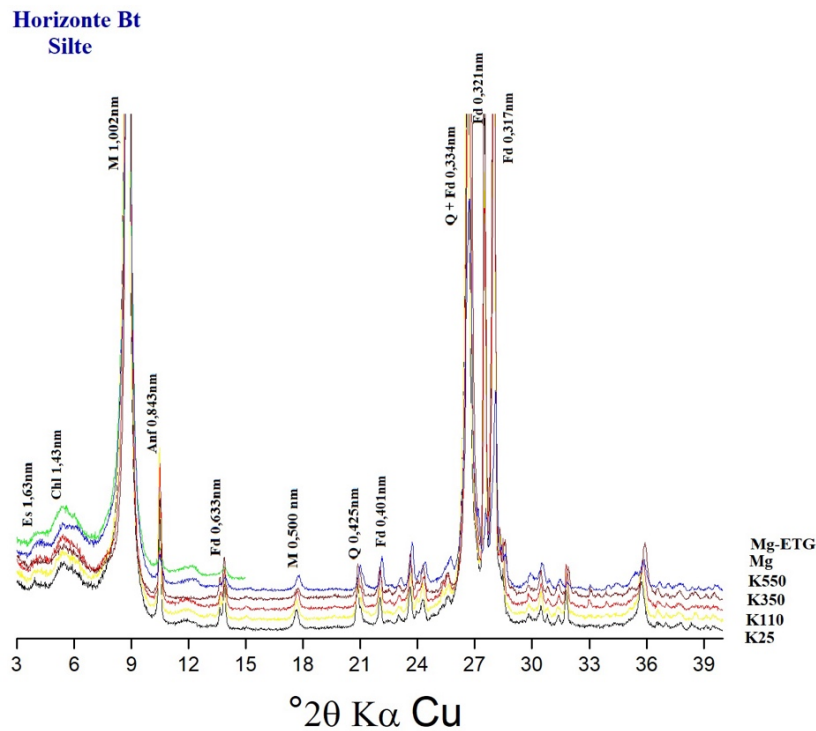
A ocorrência vermiculita foi identificada no horizonte A do perfil 2 pela presença do pico em 1,137nm (o qual colapsa a 550°C). E a caulinita foi identificada pela presença dos picos em 0,721 a 0,739nm, os quais colapsa após aquecimento a 550°C, ocorrendo no horizonte Cr do perfil 1 e nos horizontes Bt e Cr do perfil 2. É importante apontar que há indícios de fases interstratificadas, identificada pela presença do pico em 2,148nm no horizonte A do perfil 1.

Figura 10 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 1, Horizonte A.



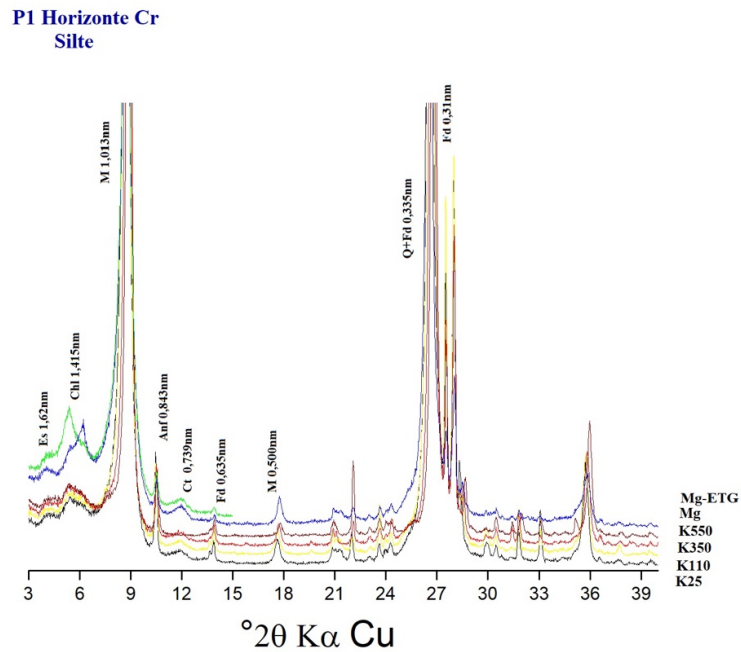
I: Interestratificados E: Esmeclita; Chl: Clorita; M: Mica; Anf: Anfibólios; Fd: Feldspatos; Q: Quartzo.

Figura 11 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 1, Horizonte Bt.



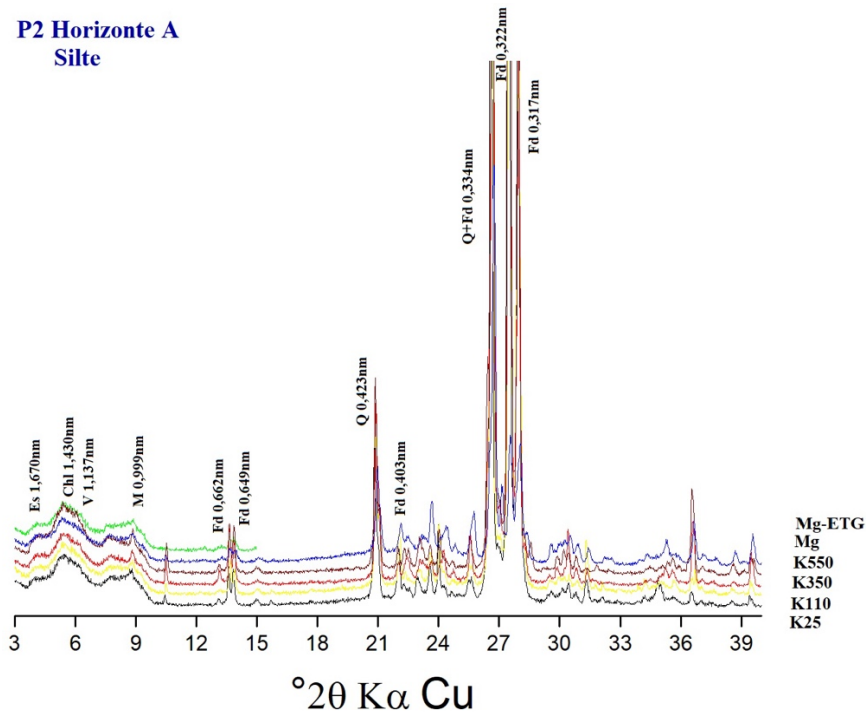
E: Esmeclita; Chl: Clorita; M: Mica; Anf: Anfibólios; Fd: Feldspatos; Q: Quartzo

Figura 12 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 1, Horizonte Cr.



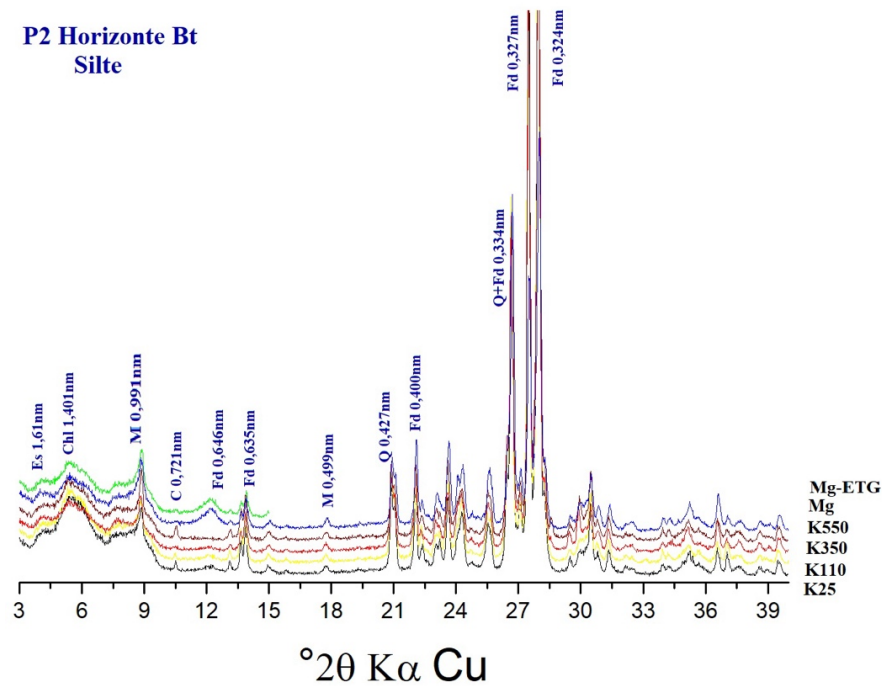
E: Esmeclita; Chl: Clorita; M: Mica; Anf: Anfibólios; Fd: Feldspatos; Q: Quartzo.

Figura 13 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 2, Horizonte A .



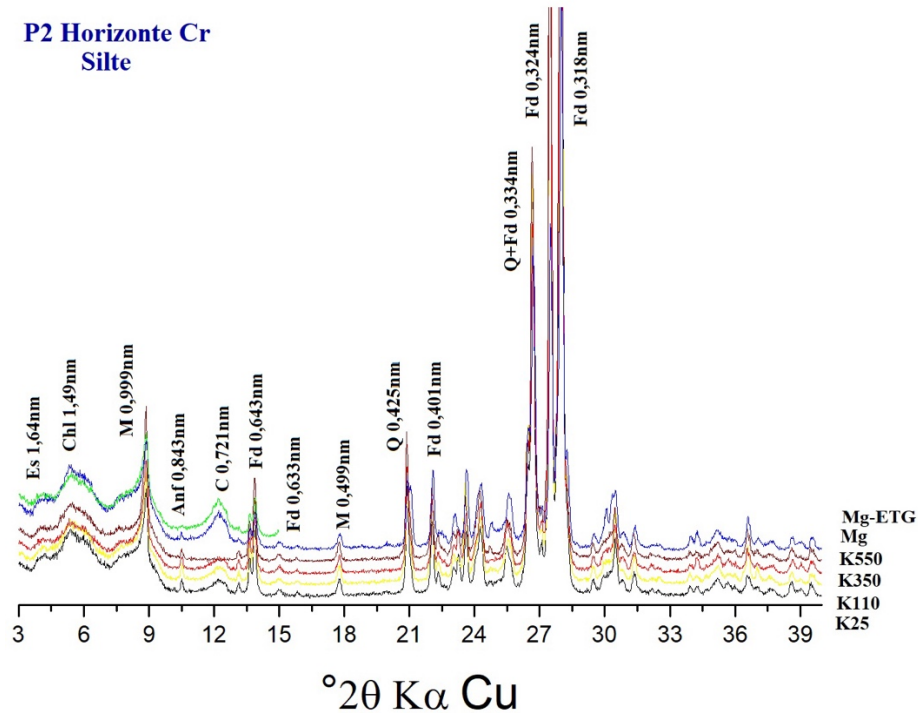
Es: Esmeclita; Chl: Clorita; M: Mica; Anf: Anfibólios; Fd: Feldspatos; Q: Quartzo.

Figura 14 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 2, Horizonte Bt .



Es: Esmectita; Chl: Clorita; M: Mica; Anf: Anfibólios; Fd: Feldspatos; Q: Quartzo

Figura 15 - DRX da fração silte na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro do Perfil 2, Horizonte Cr.



Es: Esmectita; Chl: Clorita; M: Mica; Anf: Anfibólios; Fd: Feldspatos; Q: Quartzo; Ct: Caulinita.

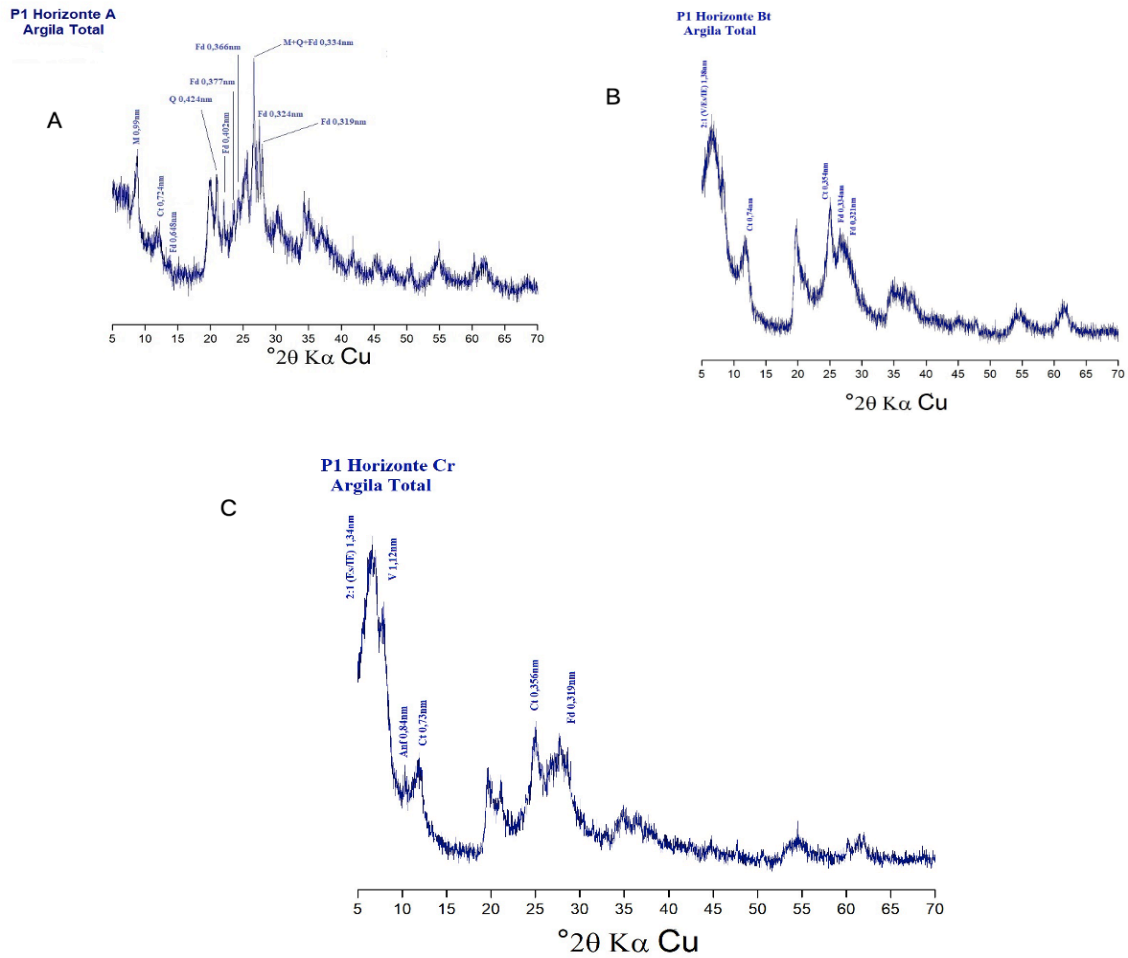
4.3. Mineralogia da fração Argila

4.3.1. Difração de raios X (DRX)

A mineralogia da fração argila total e fina analisada na forma de pó não orientado no perfil 1, identificou-se a presença de minerais como quartzo, feldspatos, mica, vermiculita, esmectita e caulinita (figura 16 e 17). Os picos da difração dos feldspatos para argila total podem ser vistos em 0,402nm; 0,377nm; 0,366nm; 0,324nm; 0,319nm no horizonte A, 0,334nm, 0,321nm no horizonte Bt e 0,319nm no horizonte Cr. Na argila fina, estes minerais foram identificados em 0,54nm; 0,377nm; 0,306nm; 0,260nm; 0,243nm; no horizonte A, no horizonte Bt em 0,78nm; 0,306nm e 0,548nm e no Cr 0,78nm; 0,545nm e 0,308nm.

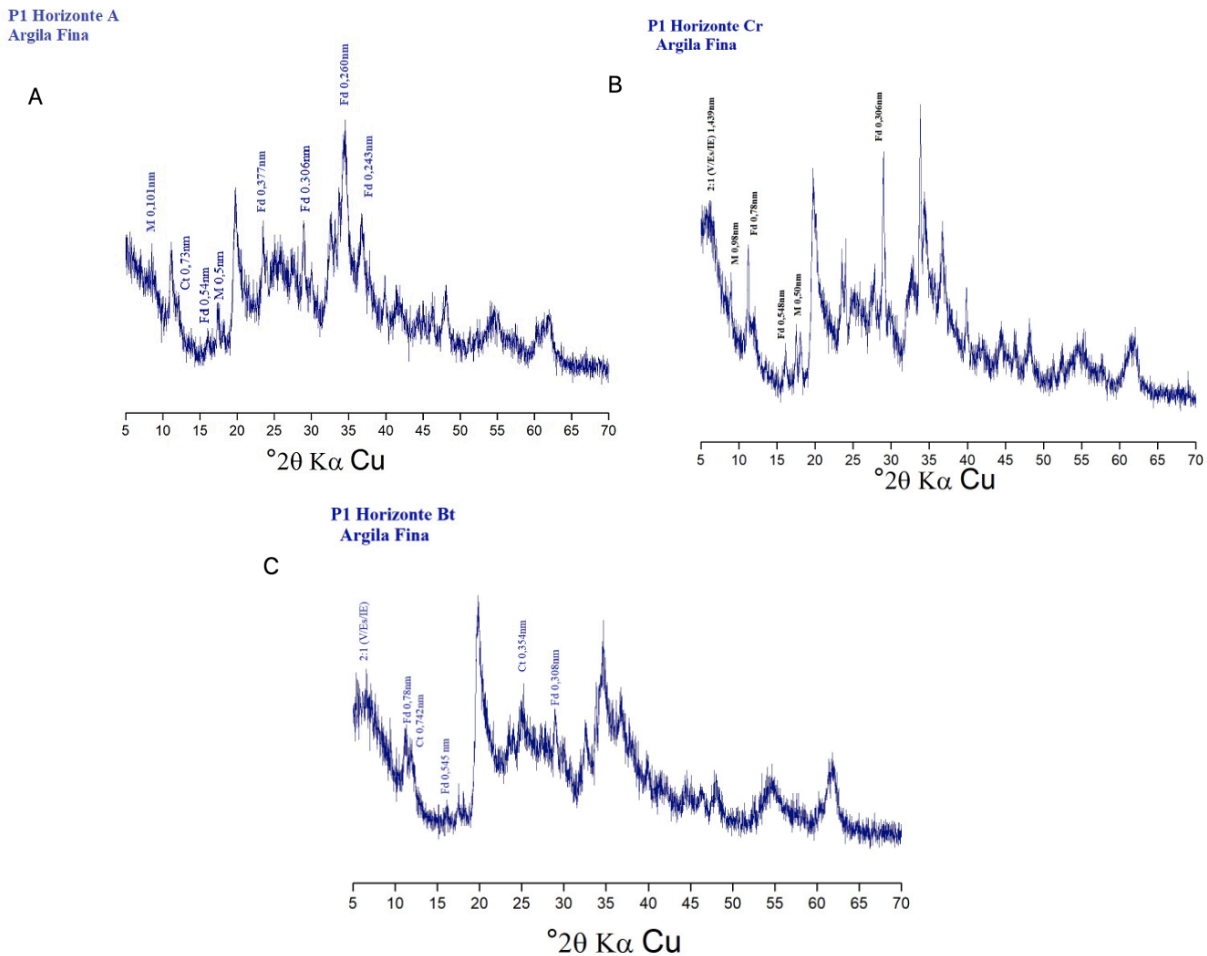
No perfil 2, na argila total, os feldspatos foram identificados em 0,652nm; 0,544nm; 0,370nm; 0,329nm; 0,324nm e 0,310nm no horizonte A. Neste mesmo horizonte, também foi identificado a presença do talco em 0,928nm. Estudos de Santos et al. (2012) sob litologia semelhante, também encontraram a presença do talco na fração argila associando sua ocorrência às características do material de origem e ao incipiente grau desenvolvimento deste solo. A goethita também foi identificada na argila total nos três horizontes com picos de difração em 0,418nm (figura 18). É importante destacar a presença da gibbsita apenas observada no perfil 2 da argila fina na difração (figura 19), entretanto ela também é identificada pelo ATD no perfil 1 (figuras 42,43,45 e 49).

Figura 16 - DRX da fração argila total analisados na forma de pó não orientado do Perfil 1. Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm).



Fd: Feldspatos; Anf: Anfibólios; Q: Quartzo; M: Mica; Es: Esmectita; I: Interstratificados; V: Vermiculita; Ct: Caulinita;

Figura 17 - DRX da fração argila fina analisados na forma de pó não orientado do Perfil 1. Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm).



Fd: Feldspatos; Anf: Anfibólios; Q: Quartzo; M: Mica; Es: Esmectita; I: Interstratificados; V: Vermiculita; Ct: Caulinita;

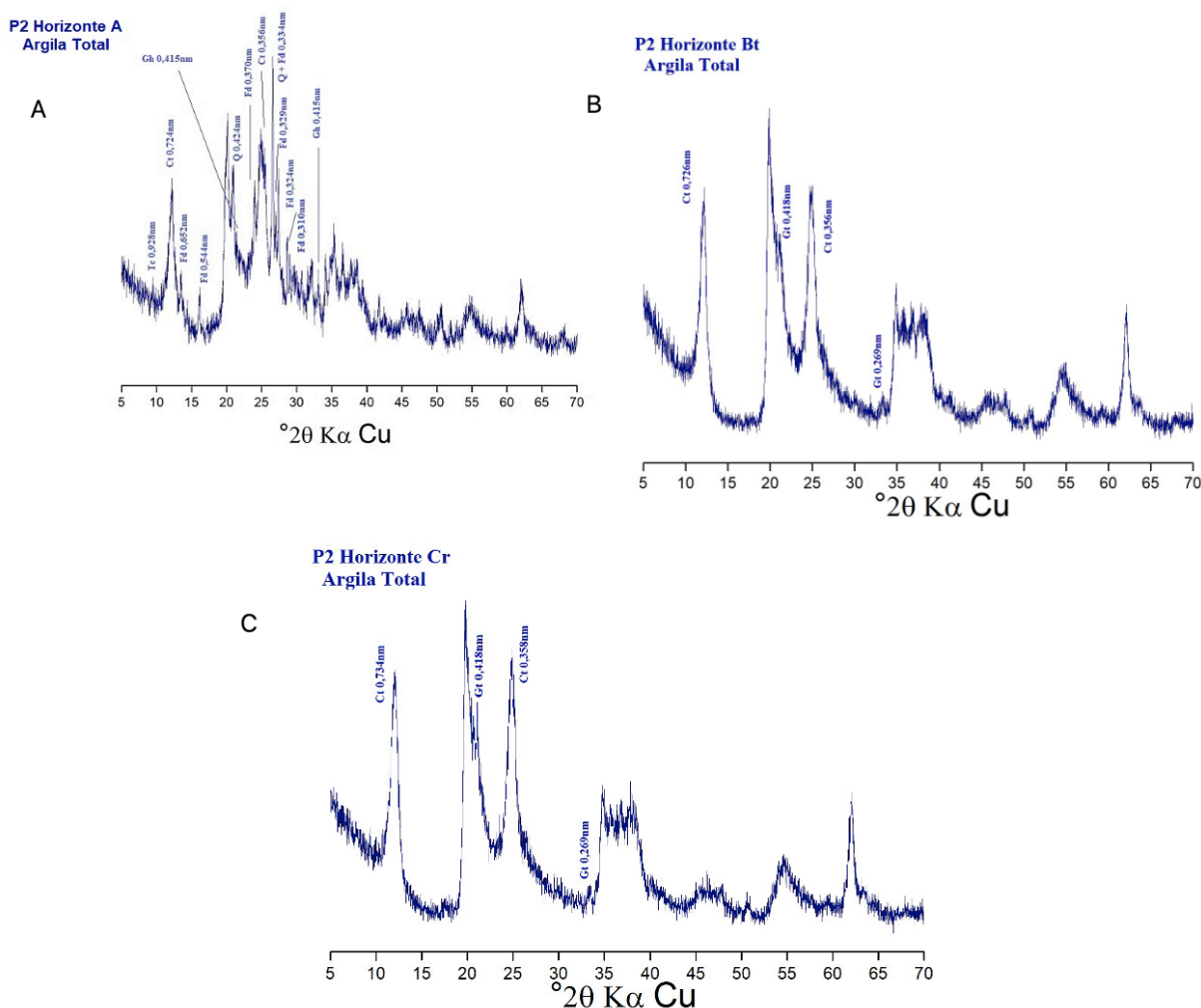
Os resultados de DRX na forma de microagregados orientados estão apresentados figuras 20, 21, 22 e 23.

No perfil 1, foi possível identificar a presença de minerais 2:1 e a caulinita em ambas as frações estudadas (figuras 20 e 21). O empilhamento destes filossilicatos foi possível observar em imagens do MET (ver figura 30). Na argila total e fina nos picos de difração da esmectita foi encontrado entre 1,52nm e 1,74nm, após solvatação com etilenoglicol. A mica foi identificada pela presença dos picos de difração em 1,002 a 1,022nm e o pico de 0,5nm, no entanto, se observa que a intensidade do pico referente ao plano 002 (0,5nm) é menor que a metade da intensidade do pico do plano 001 (1,002 a 1,022nm), indicando a presença de ferro na folha octaedral destas micas (REYNOLDS, 1987).

A caulinita também foi identificada nos três horizontes no perfil 2, com pico de difração entre 0,729 e 0,74nm, que colapsam após aquecimento a 550°C. A presença deste mineral pode ser bem observada nas imagens da microscopia de transmissão na figura 35 e o EDS confirma a presença de silício, alumínio e ferro. Acredita-se que essas caulinitas apresentem em sua estrutura Fe^{3+} sendo confirmados com os dados da modelagem (tabela 4), e do Mössbauer mostrando a presença de Fe^{3+} neste mineral (figuras 36 e 37). Parte dos picos de difração referentes à caulinita também está associada a presença de haloisita, embora não identificada especificamente por DRX, mas foi observada nas imagens de MET (ver figura 34).

As esmectitas identificadas no perfil 1 na fração fina e total apresentam de uma forma geral esmectita tipo beidelita/nontronita (figuras 24 e 25). Na argila total é possível identificar a montmorilonita no horizonte A em 1,005nm e no horizonte Bt beidelita/nontronita com picos de difração em 1,69nm e 1,733 no horizonte Cr. Na fração argila fina nos horizontes A e Bt em 1,83 nm e no horizonte Cr identificados em 1,771nm. Acredita-se que no perfil 1, exista mais esmectitas férricas, uma vez que pelos dados da modelagem por Newmod (tabela 2) é possível encontrar esmectitas com altos teores de ferro principalmente na fração fina. Dessa forma, a elevada quantidade de ferro presentes nas argilas (tabela 1) pode estar associado a este elemento preso dentro dos filossilicatos. Vale ressaltar que o EDS para o empilhamento de filossilicatos, mostra a presença do sódio na composição química (figura 33) e de acordo com a tabela 1, há elevados teores deste elemento nas argilas. Logo, espera-se quem além de esmectitas férricas e aluminosas, exista também esmectitas com sódio.

Figura 18 - DRX da fração argila total analisados na forma de pó não orientado do Perfil 2. Sendo: A (0-9cm); B: Horizonte Bt (34-50cm); C: Horizonte Cr (50-70+cm).



Fd: Feldspatos; Anf: Anfibólios; Q: Quartzo; M: Mica; Es: Esmectita; I: Interestratificados; V: Vermiculita; Ct: Caulinita; Gh/Gt: Goethita

Em relação aos planos 060 é possível verificar a presença dos picos para Filossilicatos dioctaedrais e trioctaedrais (Figuras 26 e 27). De acordo com Grim et al. (1951), apontaram que o espaçamento (060) para formas dioctaédricas é geralmente próximo a 0,150 nm, e para formas trioctaédricas (060) geralmente situa-se entre 0,1525 e 0,154 nm.

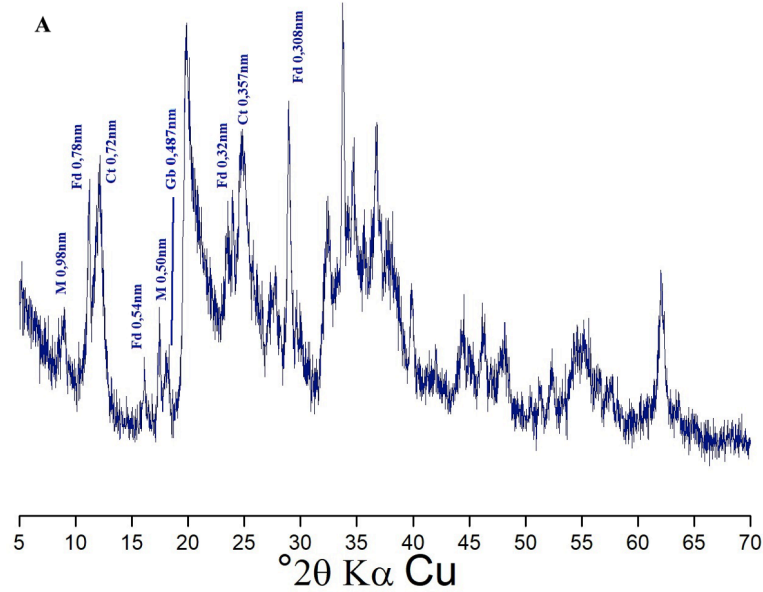
Dessa forma no perfil 2 (figura 27), a presença da caulinita pode estar relacionada com a presença dos picos 0,149nm (BROWN; BRINDLEY, 1980) nos horizontes A, Bt e Cr para argila fina e total. Vale ressaltar que de acordo com os dados da modelagem por NEWMOD II (tabela 2), há presença de ilita férrica em interestratificação neste perfil. Dessa forma a presença destes picos dioctaedrais também podem estar relacionados com este mineral e as esmectitas (montmorilonita, beidelita e nontronita). No horizonte A existe a presença do pico em 0,153nm, estes resultados apontam para a presença de um componente trioctaedral rico em ferro e

magnésio ($\sim 1,53 \text{ \AA}$), que é possível pela presença das biotitas trioctaedrais e do talco presentes nas argilas.

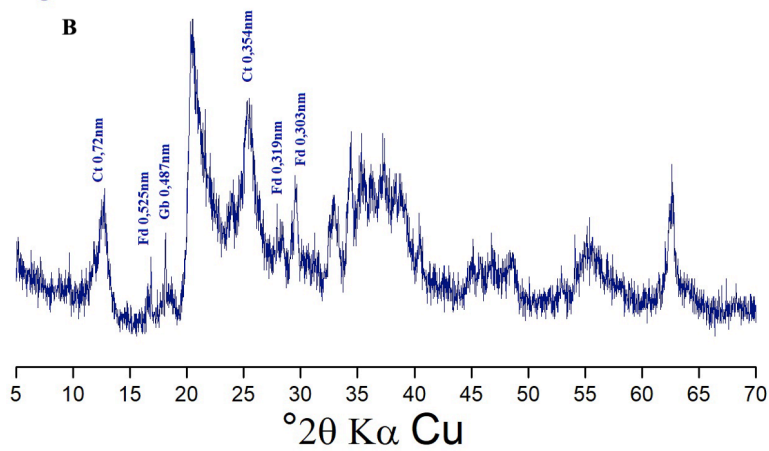
No perfil 1 nota-se picos para di e trioctaedral na fração da argila total em todos os horizontes. Estes picos dioctaedrais, semelhantes ao perfil 1, podem estar relacionados com a presença das esmectitas, caulinitas e ilita férrica da mesma forma que os picos trioctaedrais relacionam-se com as biotitas (figura 26).

Figura 19 - DRX da fração argila fina analisados na forma de pó não orientado do Perfil 2. Sendo A: Horizonte A (0-9cm); B: Horizonte Bt (34-50cm); C: Horizonte Cr (50-70+cm).

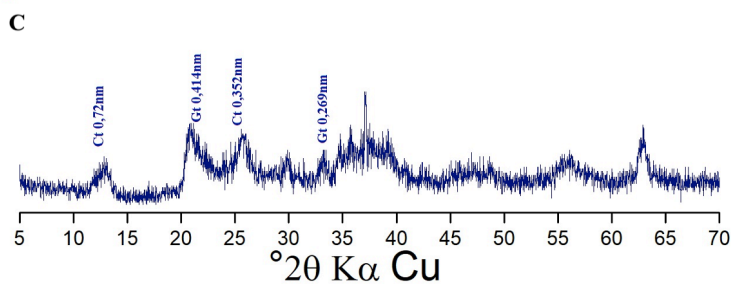
**P2 Horizonte A
Argila Fina**



**P2 Horizonte Bt
Argila Fina**

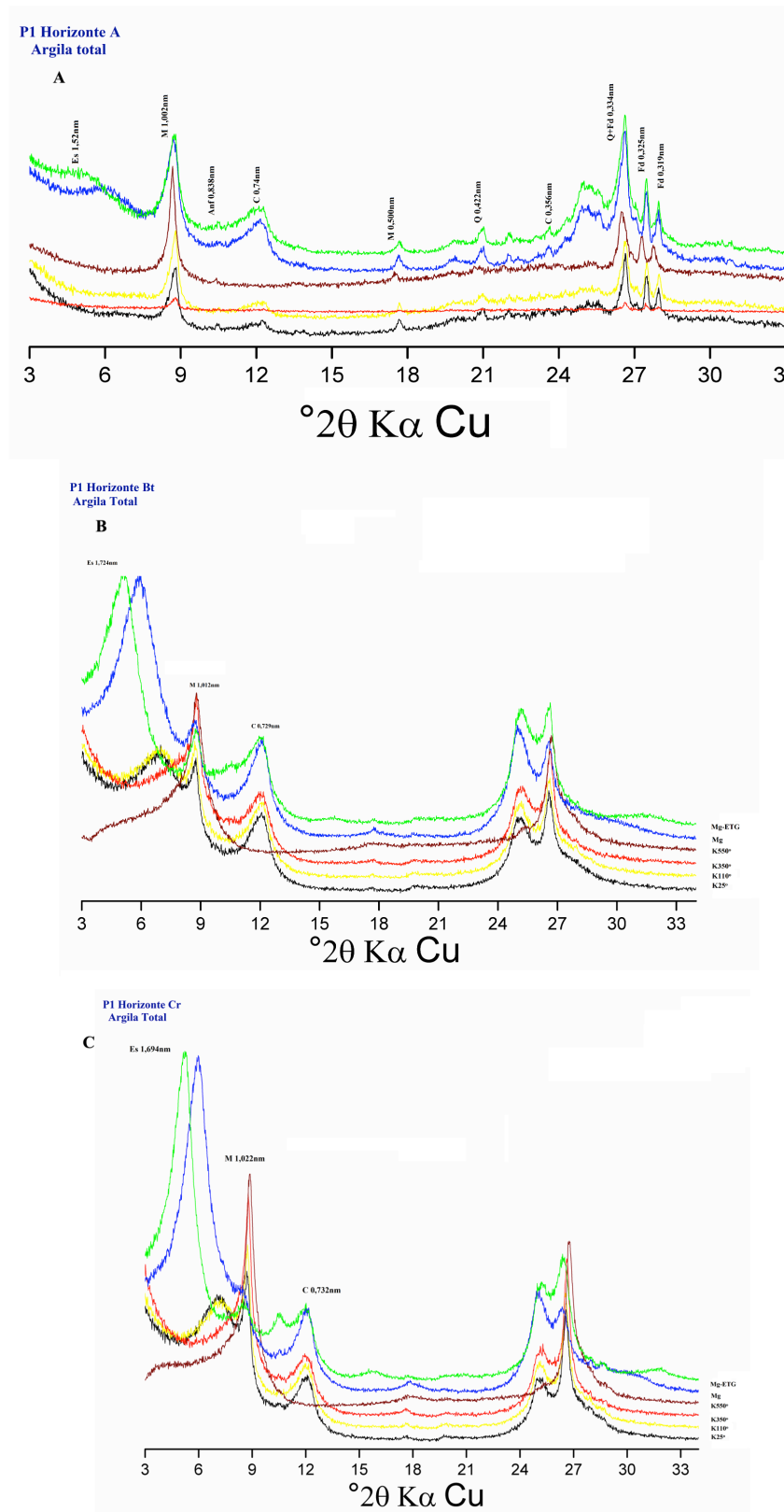


**P2 Horizonte Cr
Argila Fina**



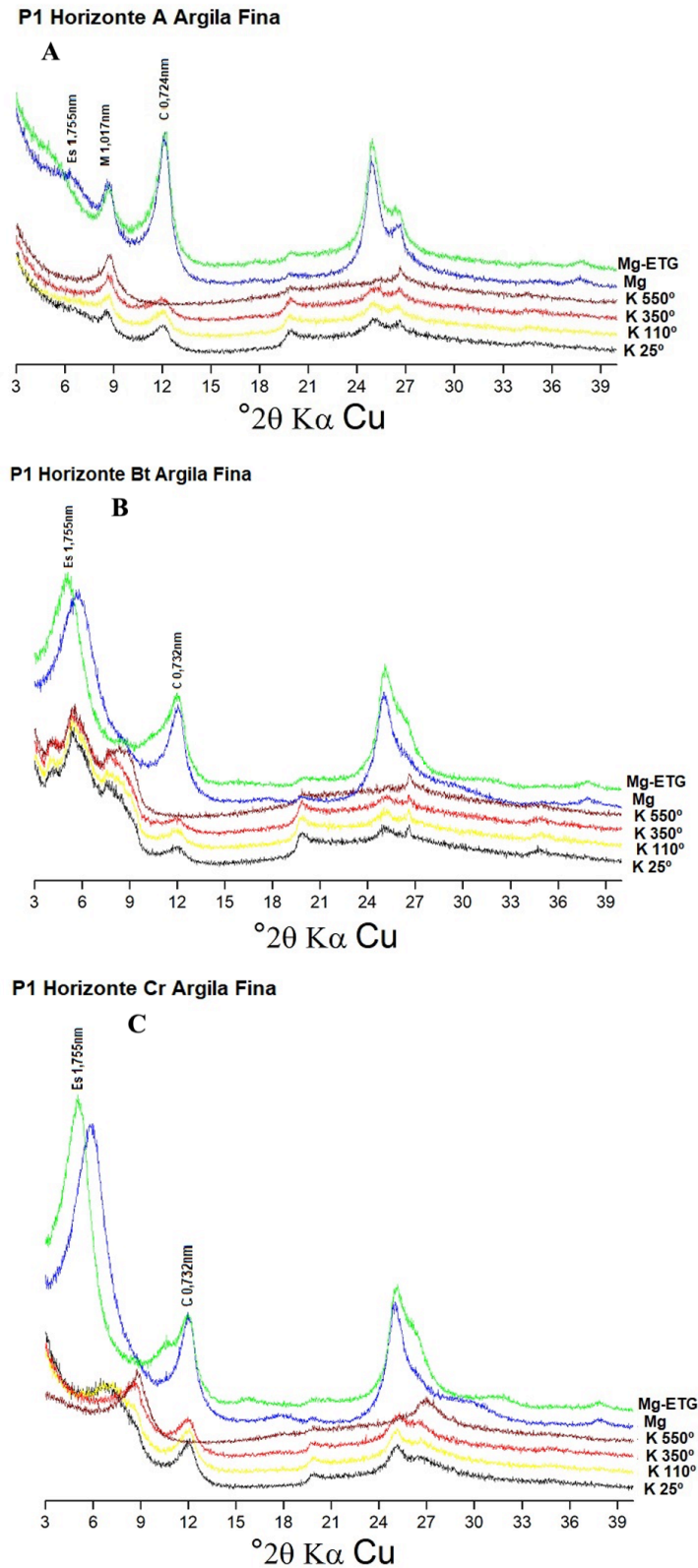
Fd: Feldspatos; Q: Quartzo; M: Mica; Es: Esmectita; I: Interstratificados; V: Vermiculita; Ct: Caulinita; Gb: Gibbissita;

Figura 20 - DRX na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro da argila total Perfil 1. Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm).



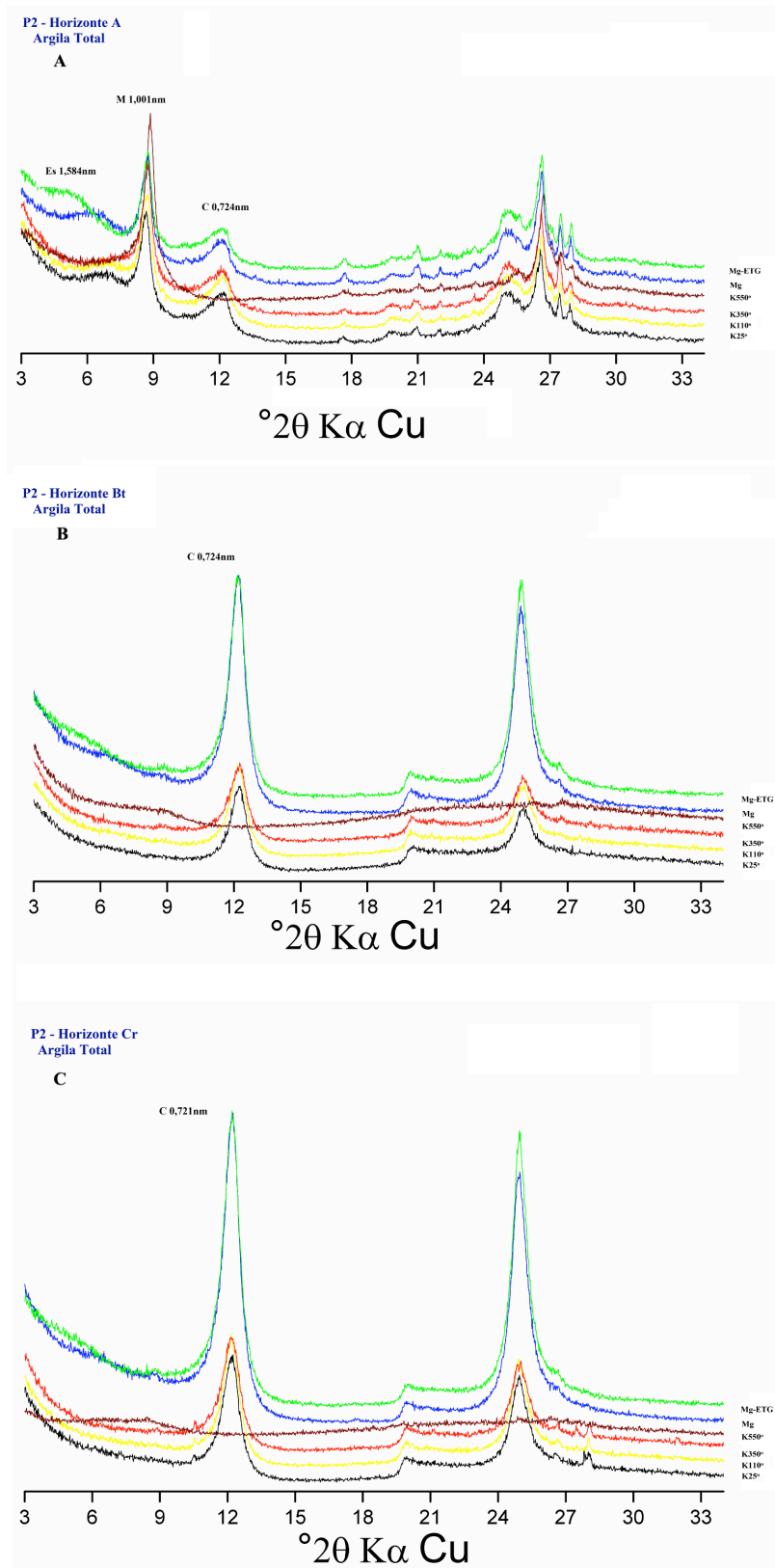
Amostras saturadas com potássio(K) e aquecidas as temperaturas de 110°, 350° e 550°C e saturadas com magnésio (Mg) e ETG (Etileno Glicol). Fd: Feldspatos; Q: Quartzo; Es: Esmeclita; M: Mica; Anf: Anfibólio; C: Caulinita;

Figura 21 - DRX da fração argila fina na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro Perfil 1, Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm).



Amostras saturadas com potássio(K) e aquecidas as temperaturas de 110°, 350° e 550°C e saturadas com magnésio (Mg) e ETG (Etileno Glicol). Es: Esmectita; M: Mica; C: Caulinita

Figura 22 - DRX da fração argila total na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro Perfil 2. Sendo: A (0-9cm); B: Horizonte Bt (34-50cm); C: Horizonte Cr (50-70+cm).

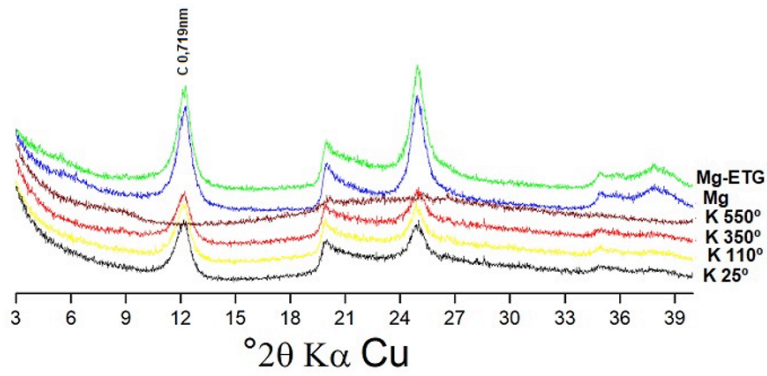


Amostras saturadas com potássio(K) e aquecidas as temperaturas de 110°, 350° e 550°C e saturadas com magnésio (Mg) e ETG (Etileno Glicol). Es: Esmeclita; M: Mica; C: Caulinita.

Figura 23 - DRX da fração argila fina na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro Perfil 2. Sendo: A (0-9cm); B: Horizonte Bt (34-50cm); C: Horizonte Cr (50-70cm+).

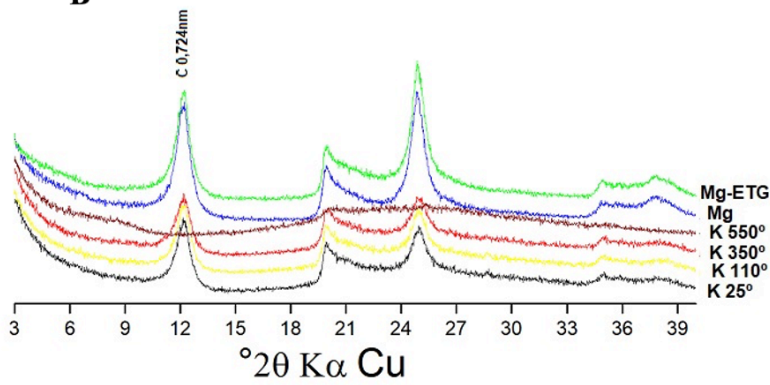
P2 Horizonte A Argila Fina

A



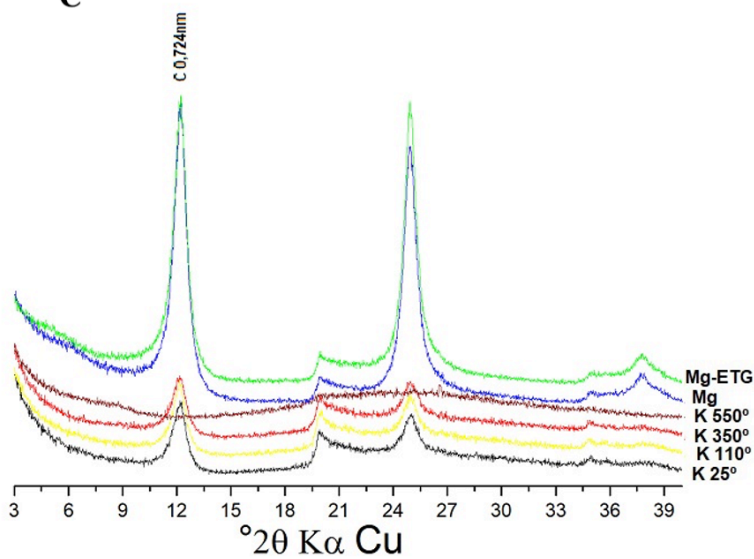
P2 Horizonte Bt Argila Fina

B



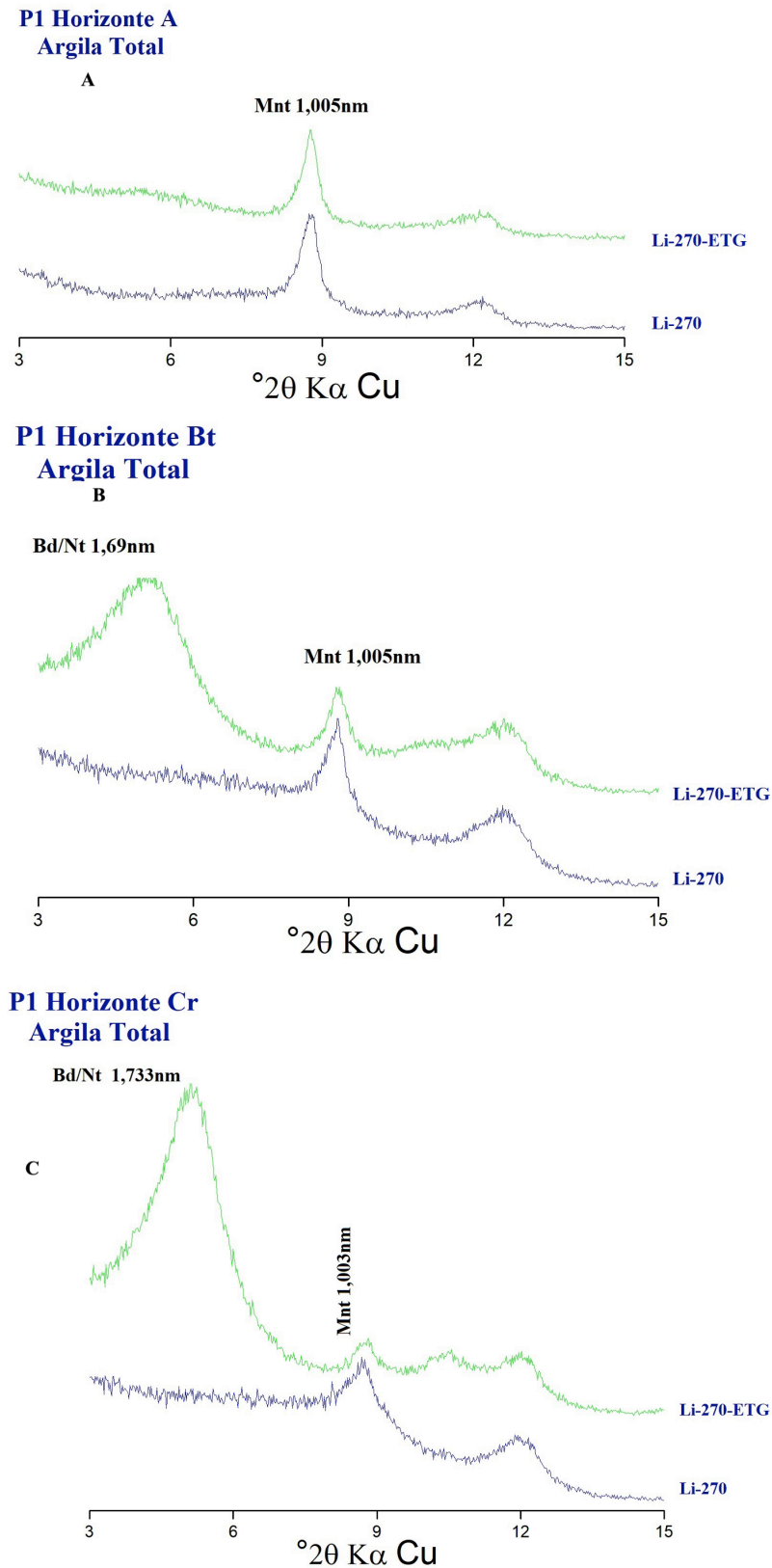
P2 Horizonte Cr Argila Fina

C



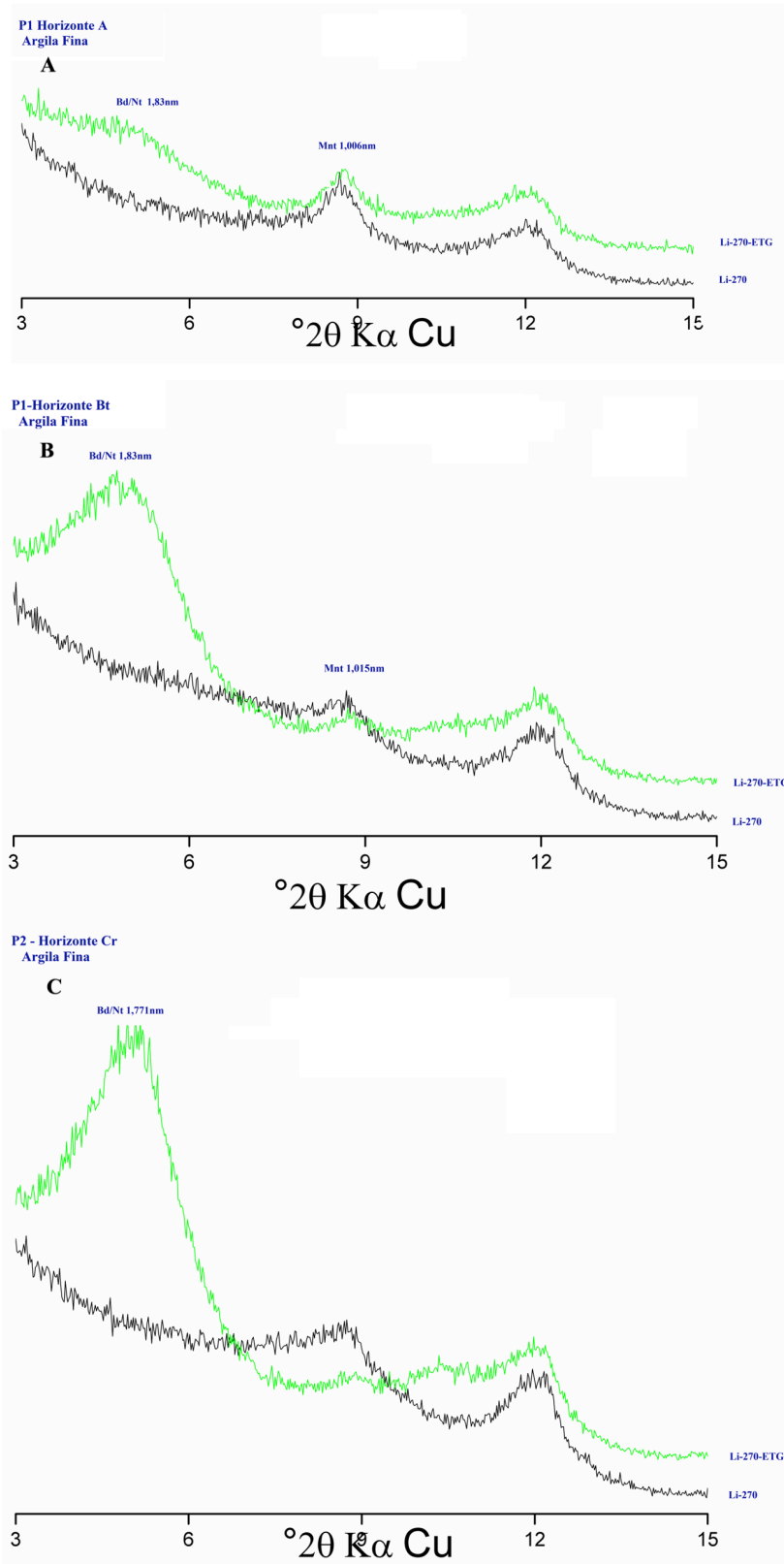
Amostras saturadas com potássio (K) e aquecidas as temperaturas de 110°, 350° e 550°C e saturadas com magnésio (Mg) e ETG (Etileno Glicol). C: Caulinita.

Figura 24 - DRX da fração argila total na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro saturadas com lítio aquecidas a 270°C e solvatadas com etileno glicol (ETG) Perfil 1. Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm)



Mnt: Montmorilonita; Bd: Beidelita; Nt: Notronita.

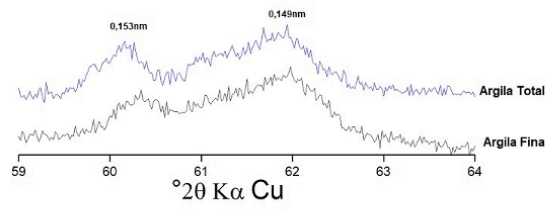
Figura 25 - DRX da fração argila fina na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro saturadas com lítio aquecidas a 270°C e solvatadas com etileno glicol (ETG) Perfil 1. Sendo A = Horizonte A (0-13cm); B: Horizonte Bt (45-55cm); C: Horizonte Cr (90-93+cm).



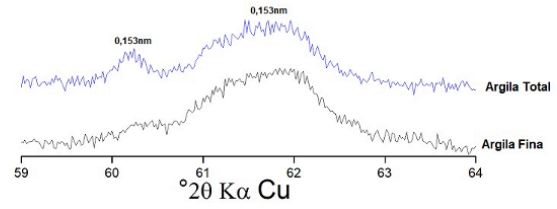
Mnt: Montmorilonita; Bd: Beidelita; Nt: Notronita.

Figura 26 - DRX dos planos 060 para argila total e fina do perfil 1.

P1 Horizonte A



P1 Horizonte Bt



P1 Horizonte Cr

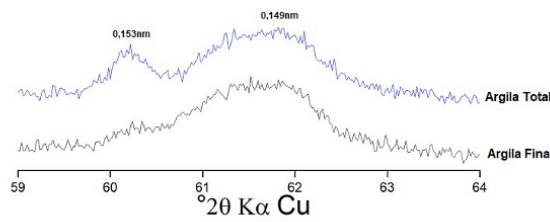
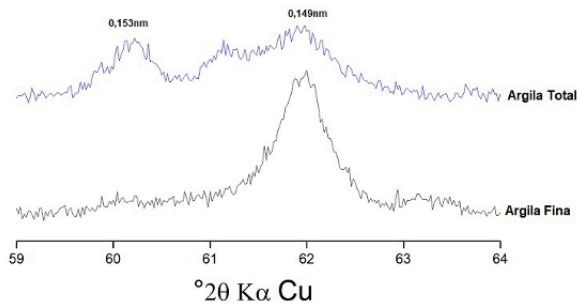
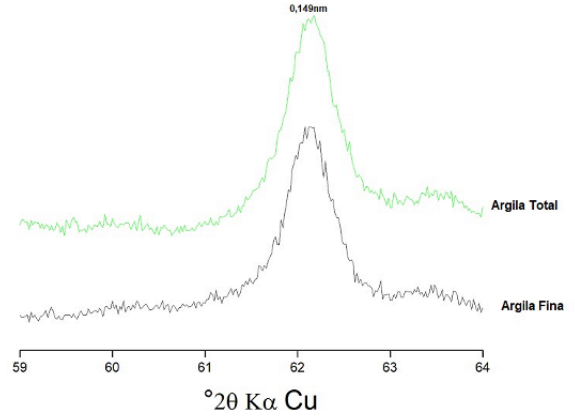


Figura 27 - DRX dos planos 060 para argila total e fina do perfil 2.

P2 Horizonte A



P2 Horizonte Bt



P2 Horizonte Cr

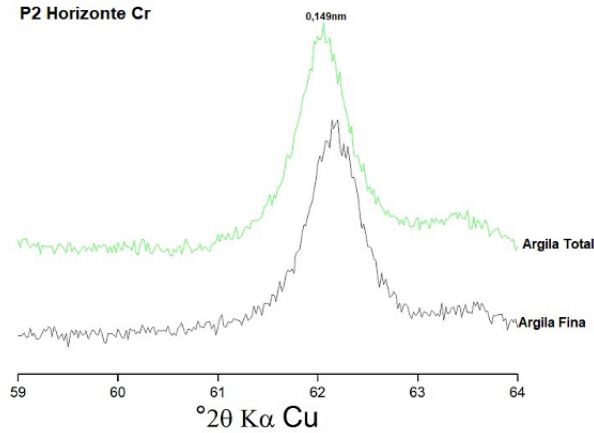


Tabela 1 - Semiquantificação elementar da fração argila fina e total dos perfis 1 e 2.

Hor.	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3	ZrO2
Perfil 1 Argila Total											
Ap	5,52	0,58	8,42	31,06	18,55	3,20	1,24	1,82	0,19	8,99	0,01
Bt	1,52	1,16	13,20	42,22	5,66	1,41	0,88	2,06	0,05	16,57	0,01
Cr	1,86	1,65	11,80	42,11	7,64	1,40	1,25	2,33	0,07	18,89	0,01
Perfil 2 Argila Total											
A1	3,27	0,09	9,14	43,75	12,64	2,41	0,38	1,85	0,03	5,77	0,01
Bt	0,74	0,19	21,50	44,60	3,14	0,47	0,22	1,62	0,03	12,54	0,01
Cr	1,18	0,22	21,82	44,00	3,94	0,40	0,22	1,45	0,04	10,08	0,01
Perfil 1 Argila Fina											
A	17,92	0,37	8,82	26,33	1,62	1,19	0,41	0,90	0,07	9,08	0,00
Bt	12,82	0,42	10,62	33,68	1,61	0,53	0,06	1,04	0,03	13,32	0,00
Cr	17,51	0,51	9,00	30,35	3,76	0,40	0,10	0,93	0,03	12,69	0,00
Perfil 2 Argila Fina											
A	15,16	0,09	15,31	34,12	0,80	0,36	0,04	1,10	0,01	6,74	0,00
Bt	12,16	0,07	17,79	37,08	0,69	0,25	0,01	1,04	0,01	7,37	0,00
Cr	12,02	0,09	18,30	38,22	0,59	0,26	0,01	1,07	0,01	7,18	0,00

4.3.2 Modelagem dos difratogramas de DRX - NEWMOD II

A modelagem de diferentes difratogramas das amostras saturadas com Mg e solvatadas para as amostras de argila fina e total do perfil 1 e 2, inclui os padrões experimentais (linha preta) e calculados (linha vermelha) e estão apresentados nas figuras 28 e 29. O efeito da interestratificação pode favorecer que algumas fases não produzam máximos visíveis, por outro lado elas compõem o background de algumas regiões assimétricas com picos mais intensos (MOORE; REYNOLDS, 1997).

As características cristal químicas e as proporções de cada fase pura ou interestratificada são apresentadas nas tabelas 2 e 3. É importante lembrar que todos os interestratificados foram modelados com ordenamento R0, ou seja, desordenamento das camadas de uma fase em relação às de outra fase (MOORE; REYNOLDS, 1997), o contexto mais comum em fases interestratificadas formadas em ambientes pedogênicos e autigênicos (HUBERT et al., 2009; DUMON et al., 2014; CUADROS; HUGGETT, 2005, 2010).

No perfil 1, o horizonte A para a argila total e fina apresentaram 8 fases minerais, todas interestratificadas. A argila fina apresentou cinco fases K-S (caulinita-esmectita), duas fases de K-I (caulinita-ilita) e 1 fase I-V (ilita-vermiculita) totalizando 65% de caulinita; 10% de esmectita, 23% de ilita e <1% para vermiculita no horizonte A. É importante ressaltar como as caulinitas apresentam altos teores de ferro octaedral variando de 0,87 a 2,81 átomos por fórmula

unitária (a.p.f.u) dentro das fases identificadas. Para a argila total é possível verificar uma maior quantidade de ilita e ela bem mais cristalina (figura 28) justificando os valores mais altos do N_{med} e N_{max} e conseqüentemente picos mais estreitos nas fases I-V (ilita-vermiculita); I-S (ilita-esmectita) e K-I (caulinita-ilita). Vale salientar que nessas fases os valores de potássio são superiores a 0,8 a.p.f.u. Por fim, no horizonte A, para argila total temos 27% de caulinita, 12% de esmectita, 46% de ilita e 15% da vermiculita.

No horizonte Bt a argila total apresenta uma menor quantidade de fases de interstratificação quando comparada com a argila fina. Destaca-se a presença da ilita na argila total em torno de 31%, correspondendo as fases I-V (ilita-vermiculita); K-I (caulinita-ilita); K-I (caulinita-ilita e apenas 3% na argila fina da fase K-I. A argila fina apresentou 3 fases puras de esmectita com valores de ferro octaedral em 1,7 a.p.f.u. enquanto a argila total apresentou apenas uma fase pura. Os valores de esmectitas e caulinitas para fração fina foi em torno de 44% e 53% e para total 36% e 32%, respectivamente. A presença da fase interstratificada de I-V (ilita-vermiculita) na argila total totalizou uma presença <1% de vermiculita neste horizonte.

No horizonte Cr, é perceptível que na argila total não produziu o máximo visível, por outro lado compôs o background. Nessa fração foi possível observar 8 fases de interstratificação sendo quatro delas K-S (caulinita-esmectita), em que as camadas da esmectita são maiores em 3 fases (5-95; 19-81; 39-61%) contribuindo para o valor de 43% de esmectita neste horizonte. Nessas fases é importante notar os altos valores de ferro octaedral da caulinita com valor máximo de 2,81 a.p.f.u. assim como os altos valores de ferro na esmectita. Na argila fina a caulinita, esmectita e ilita correspondem a 42%, 55% e 3%, respectivamente.

Figura 28 - Modelagem dos difratogramas das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 1. (A) – Horizonte A-Total; (B) – Horizonte A-Fina; (C) – Horizonte Bt-Total; (D) – Horizonte Bt-Fina; (E) – Horizonte Cr-Total; (F) – Horizonte Cr-Fina.

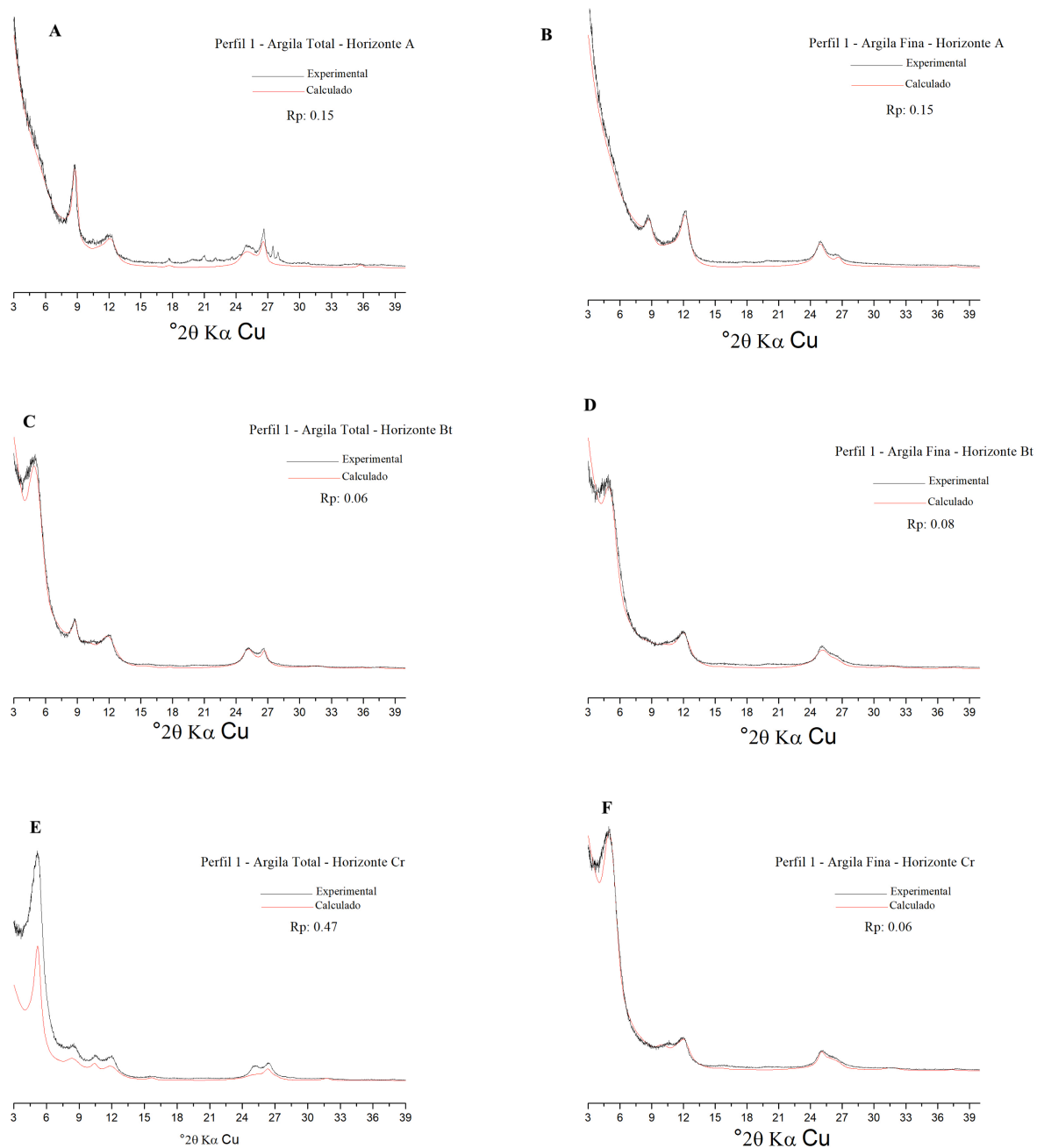


Figura 29 - Modelagem dos difratogramas das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 2. (A) – Horizonte A-Total; (B) – Horizonte A-Fina; (C) – Horizonte Bt-Total; (D) – Horizonte Bt-Fina; (E) – Horizonte Cr-Total; (F) – Horizonte Cr-Fina.

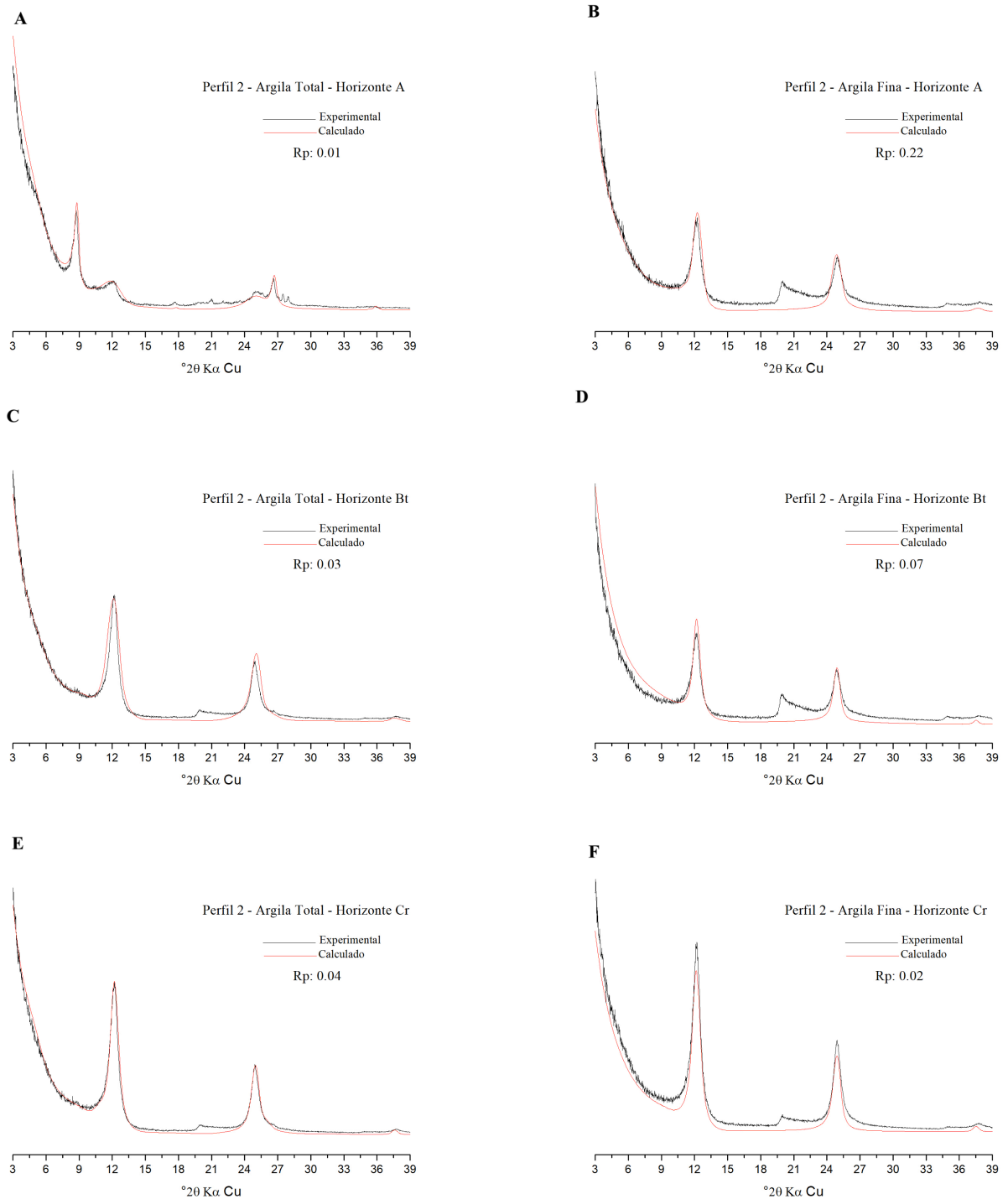


Tabela 2 - Dados das modelagens das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 1.

Amostra	Mineral	% Camadas	d001A	d001B	Fe caul.	Fe esm	Fe verm	Fe Ili	K Ili	Nmax	Nmed	% Final
Perfil 1 - Mais Esmectítico												
A-Fina	K-S	92-08	7,18	16,9	1,24	-	-	-	-	18	8,6	16,11
	K-S	88-12	7,18	16,9	0	1,7	-	-	-	14	12	4,45
	K-S	98-02	7,18	16,9	2,81	0,03	-	-	-	21	13,9	11,85
	I-V	95-5	10	14,32	-	-	1,74	1,74	0,89	22	12,9	12,90
	K-S	50-50	7,18	16,9	0,87	1,7	-	-	-	6	3	13,60
	K-I	66-34	7,18	10	1,31	-	-	1,78	0,84	2	1	11,02
	K-I	42-58	7,18	10	0	-	-	3	0,8	2	1	11,41
	K-S	90-10	7,18	16,9	0,61	1	-	-	-	6	3	18,62
A-Total	I-V	75-25	10	14,32	-	-	0,18	1,74	0,82	19	13,9	9,33
	I-S	98-02	10	16,9	-	0,1	-	2,76	0,87	21	12,1	19,50
	S	100	16,9	-	-	0,15	-	-	-	2	1	5,53
	I-V	44-56	10	14,32	-	-	1,41	3	0,72	2	1	23,27
	K	100	7,18	-	0,89	-	-	-	-	10,1	17	3,93
	K	100	7,18	-	1,16	-	-	-	-	13	6,1	7,96
	K-I	77-23	7,18	10	2,83	-	-	3	0,95	13	8,9	19,22
	I-S	50-50	10	16,9	-	0,54	-	0,61	0,8	14	7	11,24
Bt-Fina	S	100	16,9	-	-	1,7	-	-	-	5	1,5	14,70
	S	100	16,9	-	-	1,7	-	-	-	5	1,5	14,70
	K-S	82-18	7,18	16,9	2,83	1,7	-	-	-	6	3,3	14,70
	K-S	95-5	7,18	16,9	0,78	0,05	-	-	-	17	10	14,70
	K-I	33-67	7,18	10	0,62	-	-	1,59	0,8	6	3	5,17
	K-S	84-16	7,18	16,9	0	0,01	-	-	-	20	12,9	14,70
	K-S	90-10	7,18	16,9	0	0,01	-	-	-	5	2	14,19
	S	50-50	16,9	-	-	1,7	-	-	-	5	1,5	7,09
Bt-Total	S	100	16,9	-	-	1,7	-	-	-	4	2,4	34,75
	I-V	97-3	10	14,32	-	-	0,01	0,27	0,83	25	12,9	21,26
	K-I	50-50	7,18	10	0	-	-	0,46	0,8	2	1	14,62
	K-I	86-14	7,18	10	2,33	-	-	3	0,8	17	8,9	25,62
	K-S	74-26	7,18	16,9	1,24	1,74	-	-	-	5	1,5	3,73

No perfil 2, fica clara a presença de fases cauliníticas bem cristalinas em todos os horizontes isso explica os altos valores do *Nmax* e *Nmed* na maioria das amostras (tabela 4). A fração fina apresentou apenas duas fases de interstratificação em todos os horizontes, sendo fases pura de caulinita e de interstratificação K-S (caulinita-esmectita) (tabela 4).

No horizonte Bt as camadas de caulinita foram bastante superiores em relação a esmectita, com valores de (95-05) e (99-01). Por fim, nessa fração, os valores da caulinita nestes

horizontes variam de ~93-95% e de esmectita ~4%-7%. Na fração total, identificou-se interestratificados de I-V (ilita vermiculita); K-I (caulinita-ilita); I-S (ilita-esmectita) e fases pura de ilita e caulinita. No horizonte A as fases interestratificadas correspondem a 40% de caulinita, 22% de esmectita e 38% de ilita. No horizonte Bt, essas fases contribuíram para valores de 66% de caulinita, 24% de esmectita e 10% de ilita. Por fim, no Cr 82% de caulinita e 1 % para ilitas e e esmectitas.

Tabela 3 - Continuação dos dados da tabela anterior das modelagens das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 1.

Amostra	Mineral	% Camadas	d001A	d001B	Fe caul.	Fe esm	Fe verm	Fe Ili	K Ili	Nmax	Nmed	% Final
Perfil 1 - Mais Esmectítico												
Cr-Fina	S	100	16,9	-	-	1,7	-	-	-	5	4	14,44
	K-S	50-50	7,18	16,9	0	1,7	-	-	-	3	1,6	10,38
	K-S	30-70	7,18	16,9	1,15	1,7	-	-	-	5	2	14,44
	K-I	72-28	7,18	10	2,83	-	-	1,27	0,8	5	4,5	3,16
	K-I	89-11	7,18	10	2,83	-	-	0,85	0,75	31	18,9	14,25
	K-S	50-50	7,18	16,9	1,84	1,12	-	-	-	2	1	14,44
	K-S	73-27	7,18	16,9	1,99	0,94	-	-	-	14	9,9	14,44
	S	100	16,9	-	-	1,7	-	-	-	4	3,5	14,44
Cr-Total	K-S	5-95	7,18	16,9	0,05	1,7	-	-	-	4	2	15,81
	K-S	19-81	7,15	16,9	0	0,81	-	-	-	12	7,9	6,25
	S	100	16,9	-	-	0,82	-	-	-	15	10,9	6,80
	K-I	50-50	7,18	10	2,81	-	-	2,34	0,92	5	2,5	12,21
	I-S	89-11	10	12,9	-	1,7	-	1,58	0,95	9	7,7	15,81
	K-S	89-11	7,18	16,9	2,81	1,74	-	-	-	13	7	15,81
	K-S	39-61	7,1	16,9	2,81	0,32	-	-	-	10	7,9	13,31
	S	100	16,9	-	-	1,7	-	-	-	9	3,3	14,01

Tabela 4 - Dados das modelagens das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 2.

Amostra	Mineral	% Camadas	d001A	d001B	Fe caul.	Fe esm	Fe verm	Fe Ili	K Ili	Nmax	Nmed	% Final
Perfil 2 - Mais Caulinitico												
A-Fina	K	100	7,15	-	0,45	-	-	-	-	16	7,9	67,57
	K-S	83-17	7,15	16,9	0	0,22	-	-	-	3	1,3	32,43
A-Total	I-V	91-09	10	14,32	-	-	1,7	0,42	0,96	29	19,6	34,24
	K-I	91-09	7,18	10	0,9	-	-	0,22	0,78	6	3	23,26
	I-S	11-89	10	16,9	-	0,12	-	0,32	0,86	2	1	19,23
	I	100	10	-	-	-	-	1,51	0,96	28	18,8	12,59
	K	100	7,1	-	0,55	-	-	-	-	9	6,6	10,67
Bt-Fina	K-S	95-05	7,18	16,9	1,31	0,15	-	-	-	31	14,9	64,99
	K-S	99-01	7,18	16,9	2,72	0,15	-	-	-	2	1	35,01
Bt-Total	K-S	90-10	7,18	16,9	1,3	0,03	-	-	-	18	8,5	57,32
	K-S	50-50	7,18	16,9	0	0,29	-	-	-	19	15,9	21,73
	K-I	50-50	7,18	10	0,13	-	-	0,61	0,8	7	3,5	6,76
	I-S	50-50	10	16,9	-	0,46	-	1,24	0,91	5	2	14,19
Cr-Fina	K-S	95-05	7,18	16,9	2,42	0,37	-	-	-	21	13	64,71
	K-S	88-12	7,18	16,9	0	0,17	-	-	-	3	1,5	35,29
Cr-Total	K-S	95-05	7,16	16,9	1,8	0,5	-	-	-	24	12,6	62,82
	K-S	80-20	7,1	16,9	0	0,47	-	-	-	3	1,7	4,23
	I-S	68-32	10	16,9	-	0,36	-	1,07	0,28	2	1	16,70
	K-I	50-50	7,18	10	0	-	-	1,15	0,8	4	2	20,30

4.3.3. Microscopia Eletrônica de transmissão com análise elementar por EDS (MET-EDS)

As imagens do MET permitiram identificar a presença de haloisita nos solos estudados no perfil 2 (figura 34). Este mineral de acordo com Bates et al. (1950) apresenta estrutura em formato de tubos.

A presença de empilhamentos de filossilicatos nos dois perfis estudados (figuras 30, 32, 33 e 34). É possível que este material apresente esmectita e vermiculitas ricas em sódio, cálcio, magnésio, alumínio de acordo com a composição química apresentada pelo EDS (figuras 31 e 33). Na figura 32 associada ao EDS é possível perceber a presença de ferro nas caulinitas o que corrobora com os dados da modelagem e da semiquantificação (ver tabela 1) indicando altos teores de ferro nesses filossilicatos

Figura 30 - Imagem do MET - Perfil 1 para argila fina Horizonte Bt – Empilhamento dos filossilicatos.

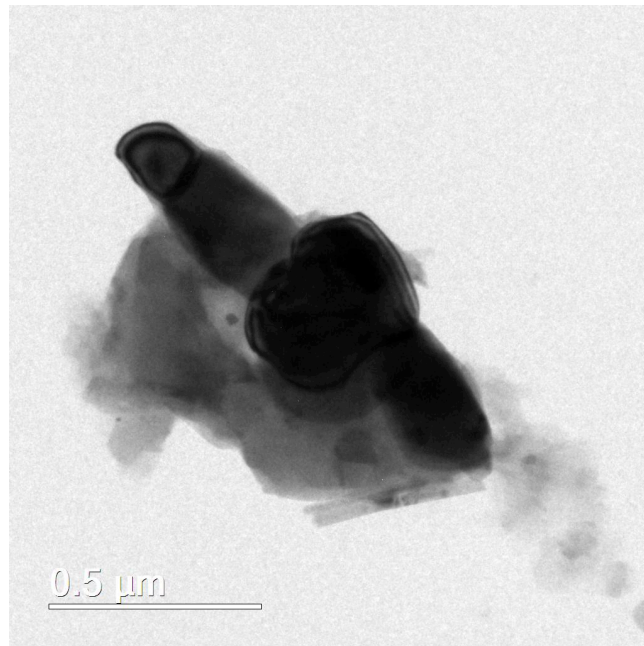
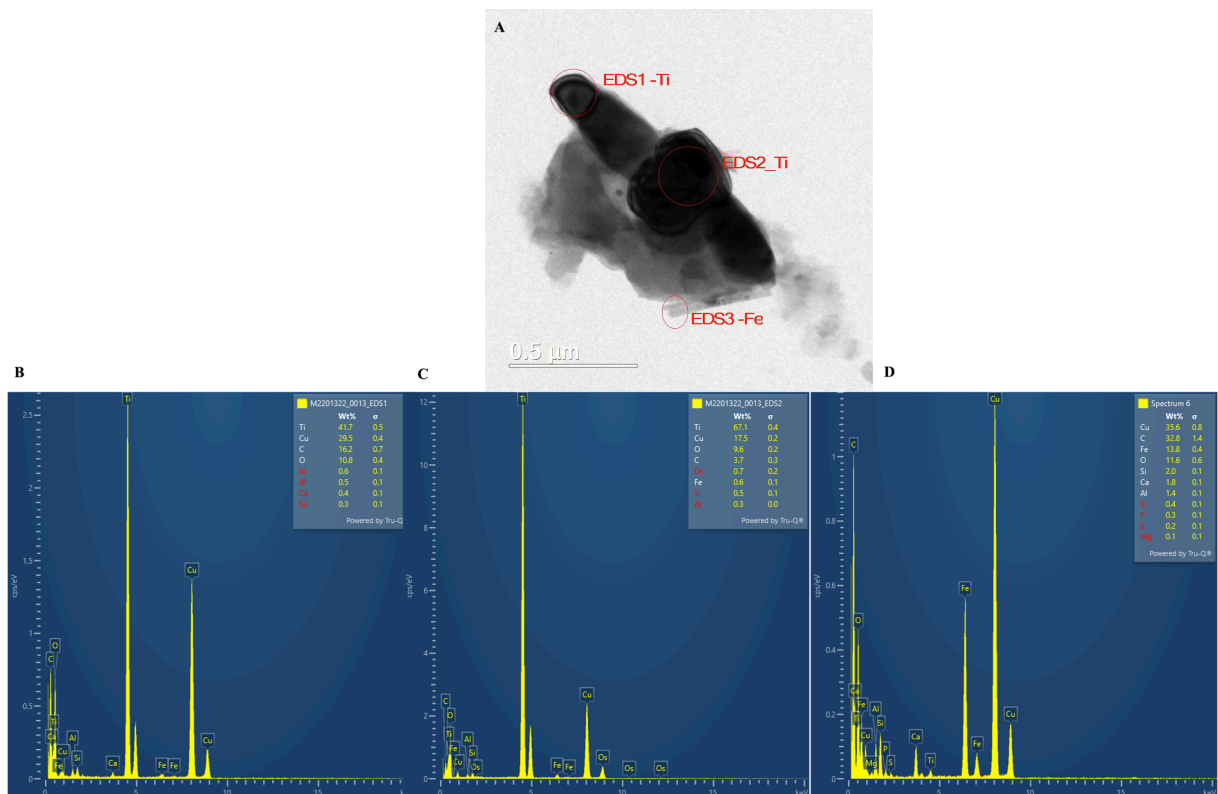


Figura 31 - EDS para imagem do MET - Perfil 1 argila fina Horizonte Bt – Empilhamento dos filossilicatos.



A: Imagem do MET com o EDS para as partes 1, 2 e 3; B: EDS-1; C: EDS-2; D: EDS-3.

Figura 32 - MET-EDS do perfil 1 argila fina Horizonte Bt – Empilhamento de filossilicatos.

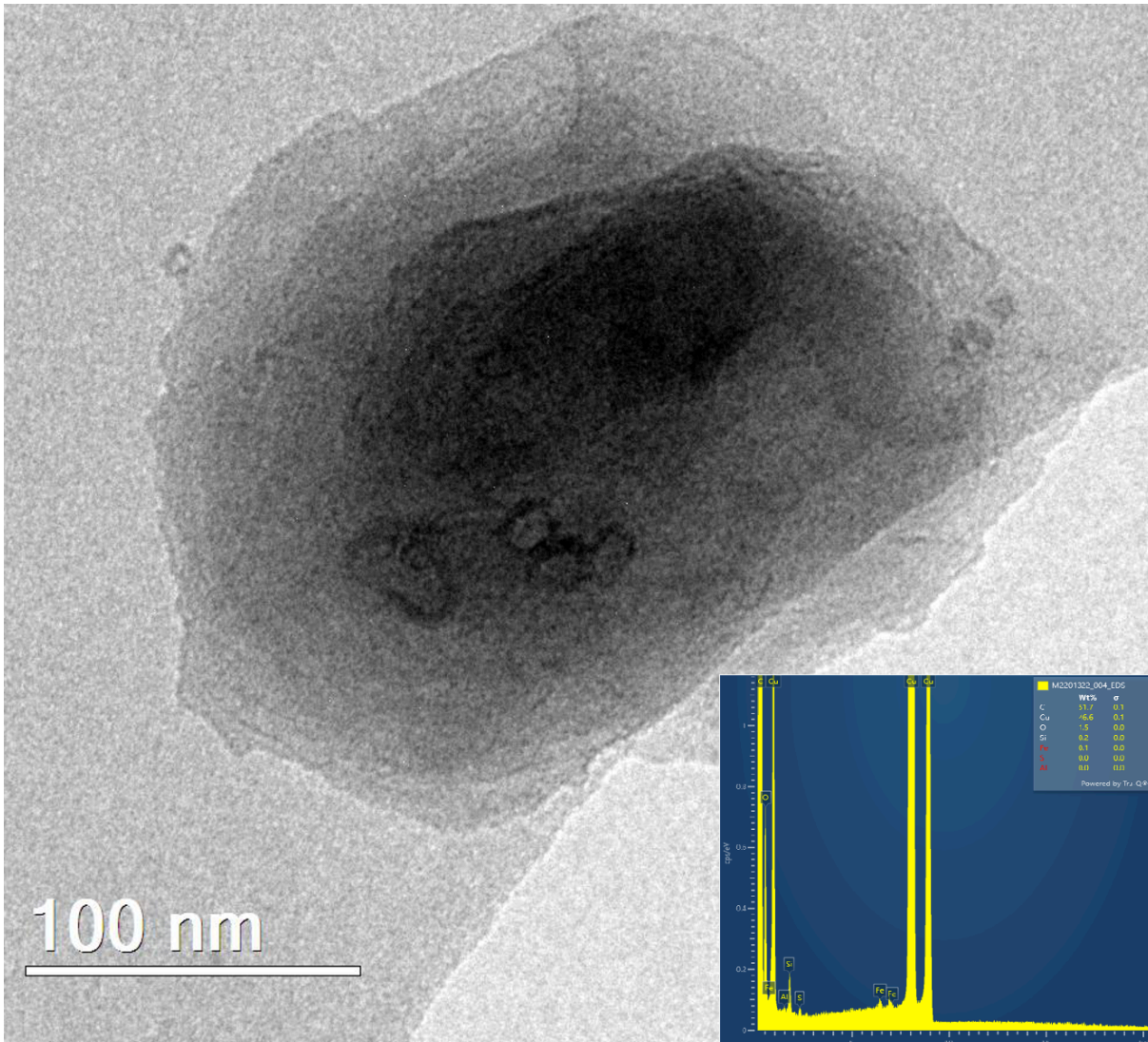
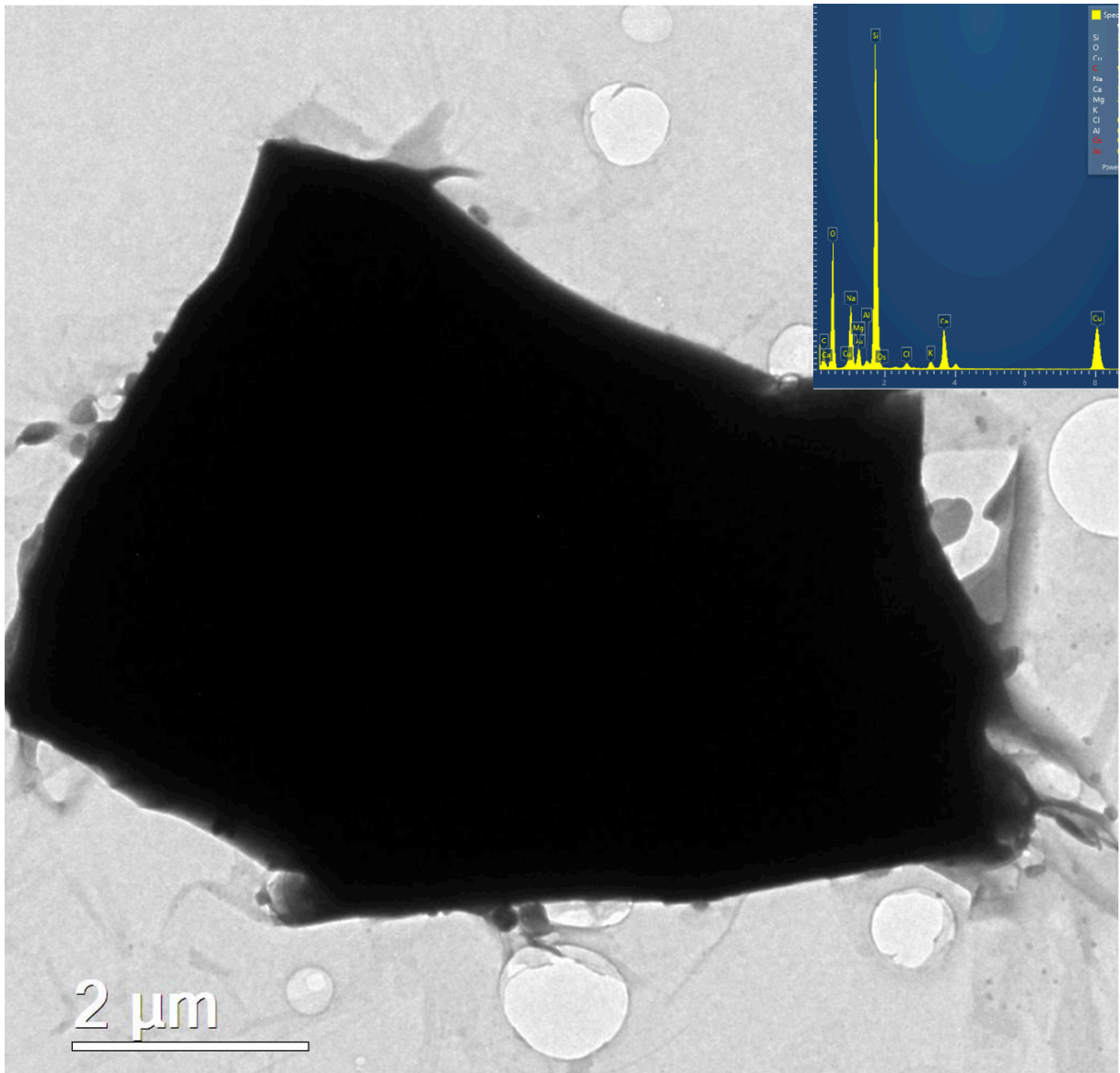


Figura 33 - MET-EDS do perfil 1 argila total Horizonte Bt – Empilhamento de filossilicatos.



A: EDS da amostra da argila total B:Empilhamento de filossilicatos

Figura 34 - Imagem do MET do empilhamento de filossilicatos associados a haloisita do perfil 2 para argila fina e total do Horizonte Bt.

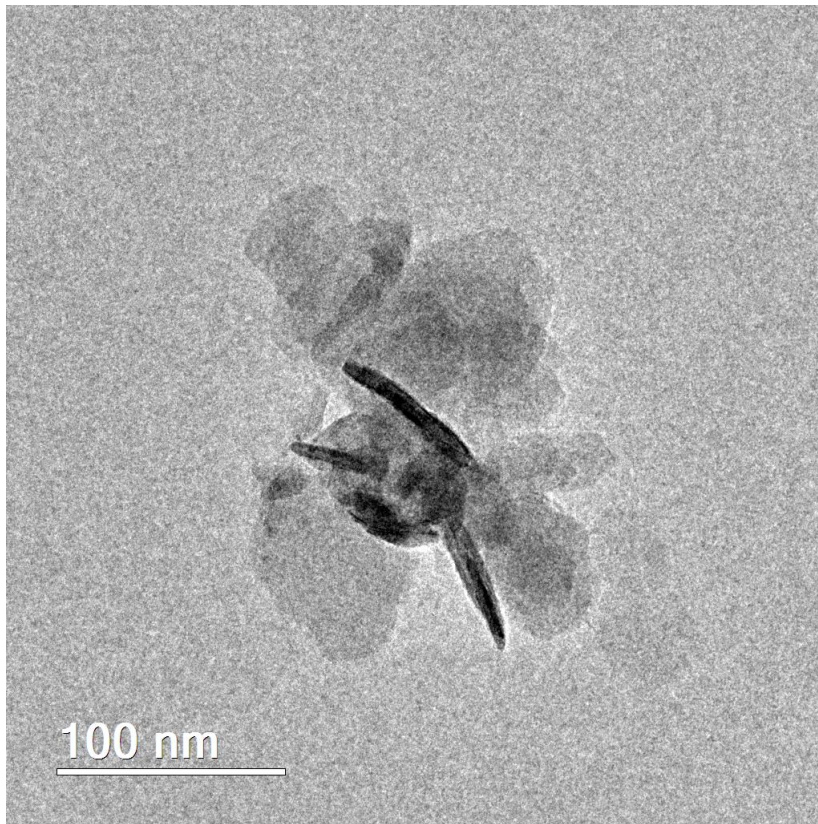
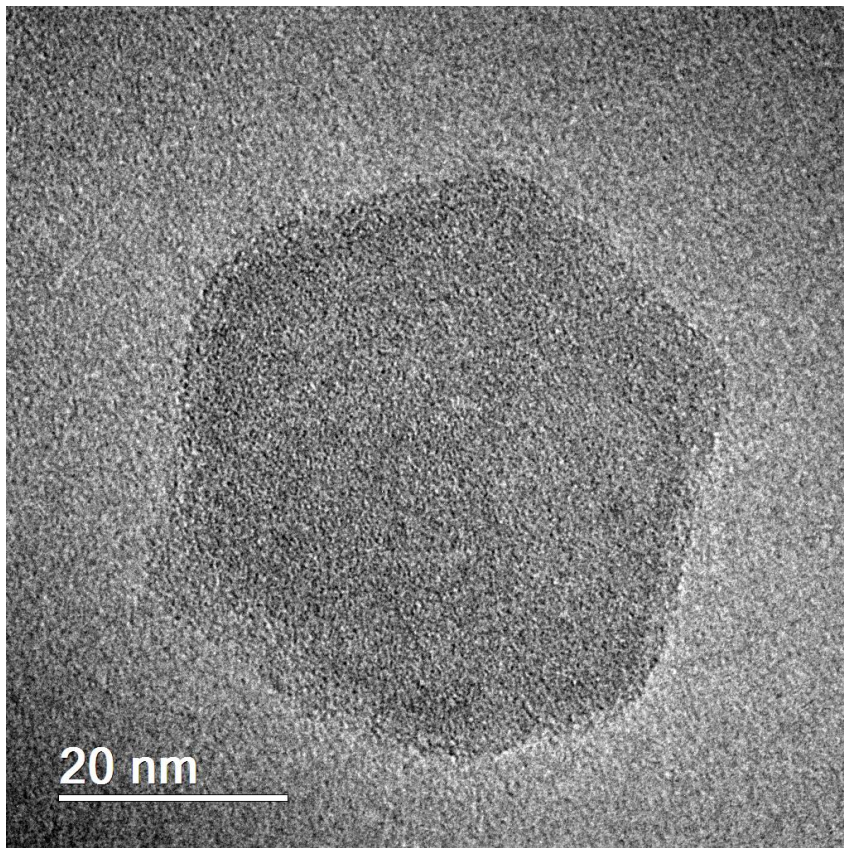


Figura 35 - Imagem da caulinita do MET do perfil 2 para argila total do Horizonte Bt.



4.3.4. Espectroscopia de Mössbauer

As análises dos parâmetros hiperfinos resultantes mostraram que majoritariamente os materiais do perfil 1 e 2 (horizonte Bt) são filossilicatos (figura 36 e 37). Mas devido à proximidade dos parâmetros hiperfinos entre os dois grupos de minerais (1:1) e (2:1), optou-se classificar os 4 dubletos como uma mistura de (caulinita e grupo 2:1) onde o Al^{3+} é parcialmente substituído pelo Fe^{3+} resultando em dois dubletos Fe^{3+} como observado na ilita férrica, caulinita etc. Mas, a presença de pequenas quantidades de Fe^{2+} também foi identificado nos horizontes.

Figura 36 - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras do perfil 1, horizonte Bt, argila total e fina.

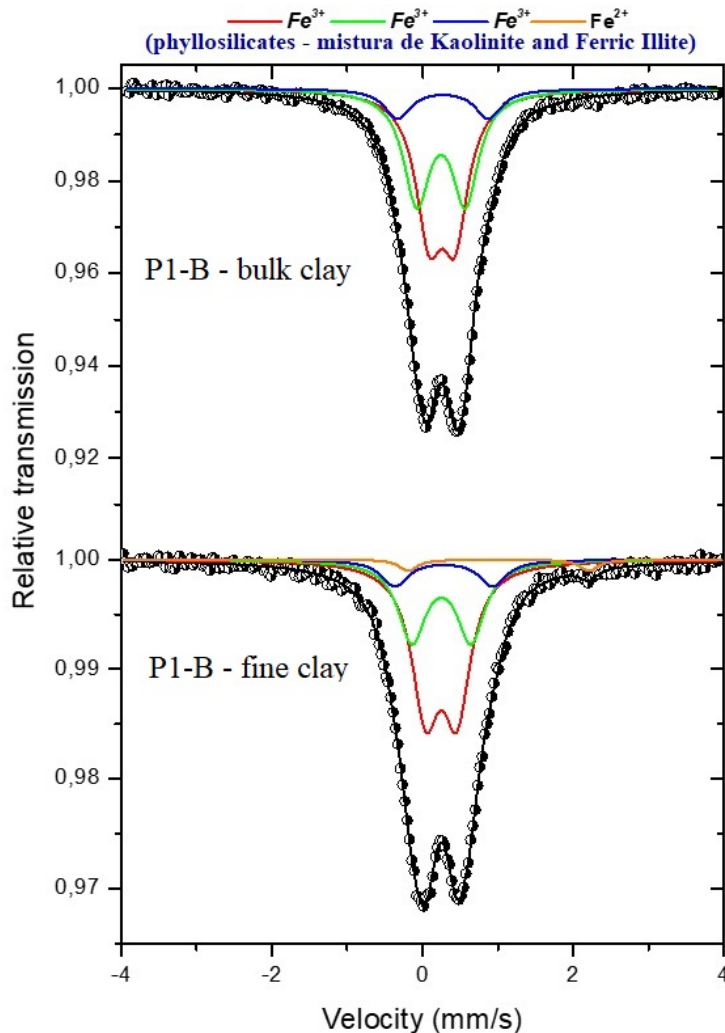


Figura 37 - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras do perfil 2, horizonte Bt argila total e fina.

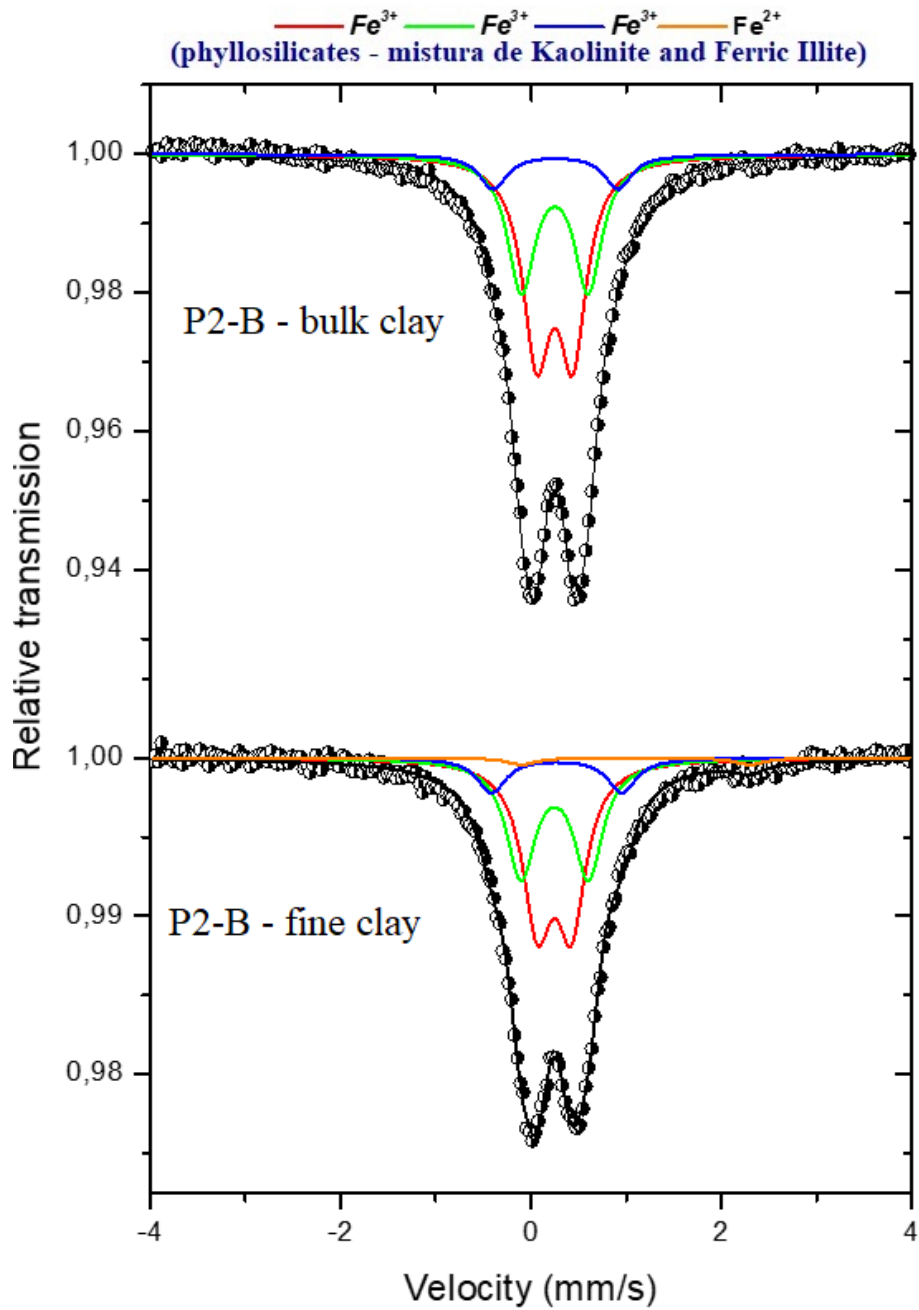


Tabela 5 - Parâmetros Hiperfinos das amostras do perfil 1 e perfil 2 do argila total e fina horizonte Bt.

Sítio	$\delta (\pm 0.05)$ (mm s⁻¹)	$\Delta (\pm 0.05)$ (mm s⁻¹)	RA (± 1) (%)
Horizonte Bt – AT (total)			
Fe ³⁺	0.36	0.34	49
(Kaolinite, Ferric illite)	0.34	0.64	40
	0.37	1.24	11
Horizonte Bt – AF (fina)			
Fe ³⁺	0.36	0.34	56
(Kaolinite, Ferric illite)	0.35	0.64	31
	0.38	1.24	11
Fe ²⁺	1.10	2.48	2
Horizonte Bt – AT (total)			
Fe ³⁺	0.34	0.38	53
(Kaolinite, Ferric illite)	0.35	0.70	37
	0.35	1.30	10
Horizonte Bt – AF (fina)			
Fe ³⁺	0.34	0.36	50
(Kaolinite, Ferric illite)	0.34	0.71	37
	0.37	1.36	11
Fe ²⁺	1.10	2.53	2

δ = desvio isomérico para α -Fe; Δ = desdobramento quadrupolar; RA = área espectral relativa.

4.3.5 Análise Térmica (ATD)

Os resultados da análise térmica diferencial para as frações de argila total e fina dos perfis 1 e 2 se encontram nas figuras 38 até 49.

Eventos endotérmicos de baixa temperatura são indicados pelos picos em ~ 80-168 °C. Estes picos correspondem à perda de água de hidratação que é principalmente derivada das camadas intermediárias de esmectita, (CUADROS et al., 2013) liberada em duas etapas, a

primeira correspondendo à água que é fracamente retida por cátions (liberada a $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) seguida pela liberação de água diretamente coordenada à camada intermediária ($\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$).

De acordo com Tan et al. (1986) e Plante et al. (2009), os picos endotérmicos referente a desidroxilação da gibbsita ocorrem em aproximadamente $315\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dessa forma, pela sensibilidade da técnica foi possível identificar estes picos no perfil 1 na argila total, no horizonte Bt $\sim 314\text{ }^{\circ}\text{C}$ e no horizonte Cr $\sim 318\text{ }^{\circ}\text{C}$. No perfil 2, confirmando com os resultados da difração de raio x, este mineral foi identificado na argila total no horizonte A $\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ e no horizonte Cr $\sim 313\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Reações de temperatura mais alta ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) existem picos entre $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $545\text{ }^{\circ}\text{C}$ que demonstram a desidroxilação dos minerais de argila, destacando a presença da esmectitas aluminosas em que exibe seu pico de desidroxilação entre $500\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a montmorilonita em $600\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$, presentes no estudo como já visto na figura 24 (GREENE-KELLY, 1952; MACKENZIE, 1962; 1970; BORCHARDT, 1977). O pico endotérmico, espalhado entre 400 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com máximo em $581\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde à desidroxilação da caulinita, e o mesmo foi relatado por Nmiri et al. (2017).

A presença de picos endotérmicos fracos a $720\text{ }^{\circ}\text{C}$, $787\text{ }^{\circ}\text{C}$, $788\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figuras 43, 45 e 47), pode estar indicando a destruição da estrutura de silicato da fase de camada mista (MACKENZIE, 1970).

Figura 38 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 1 do horizonte A.

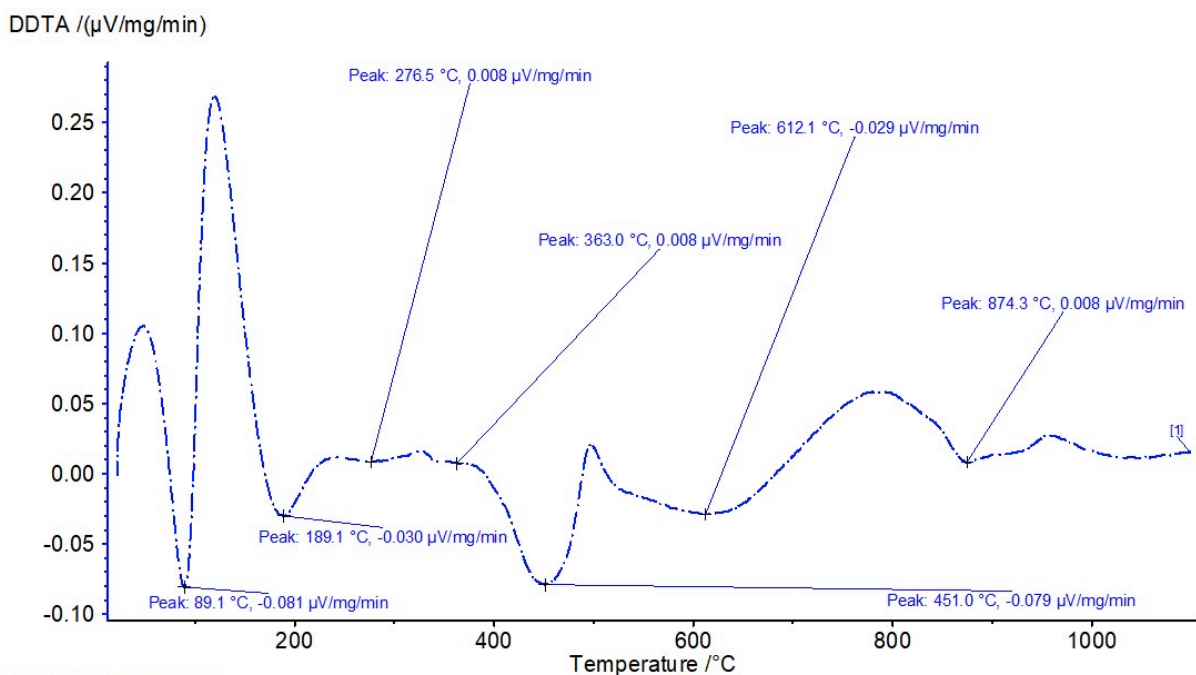


Figura 39 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 1 horizonte A.

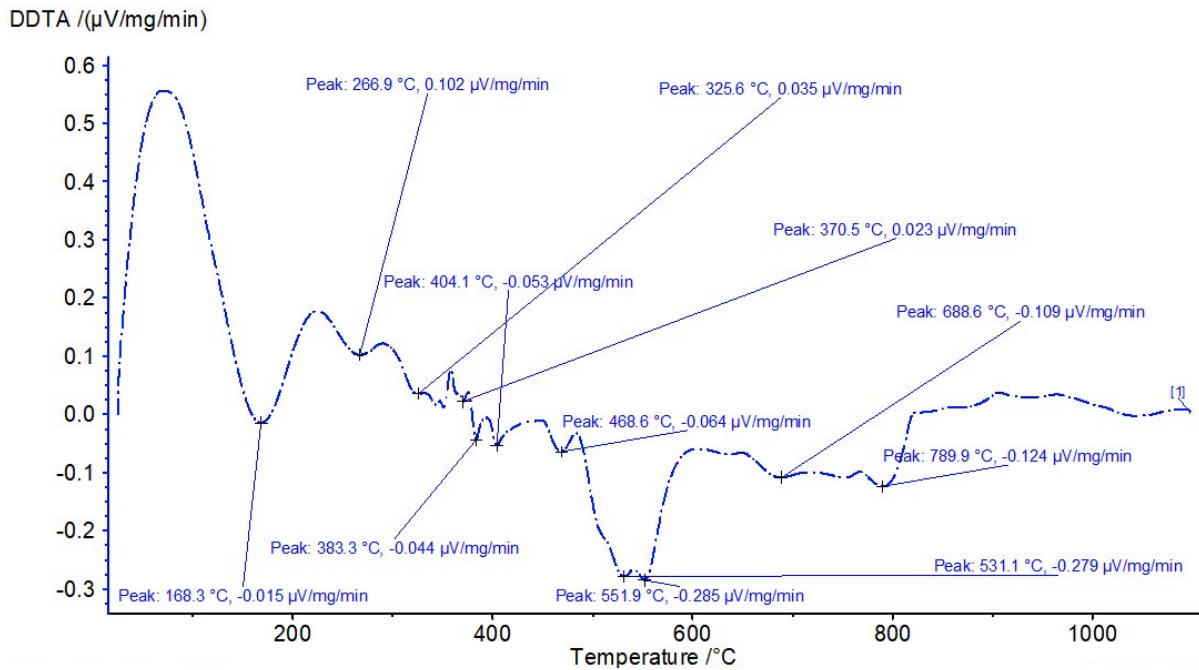


Figura 40 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 1 do horizonte Bt.

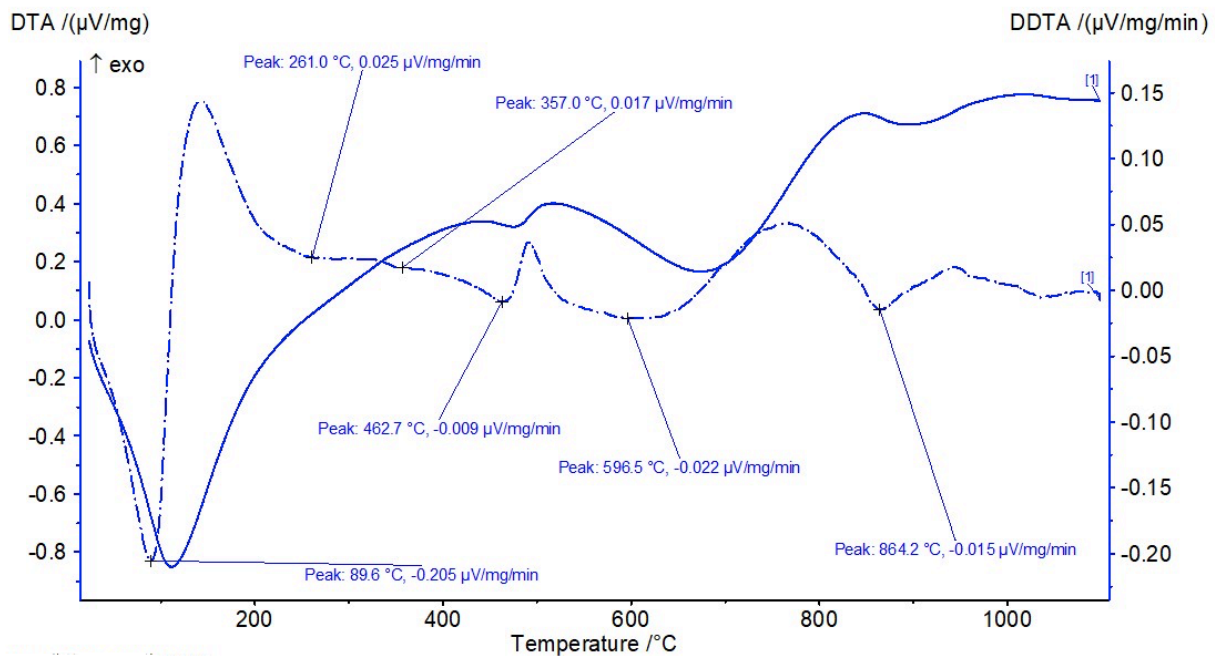


Figura 41 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 1 do horizonte Bt.

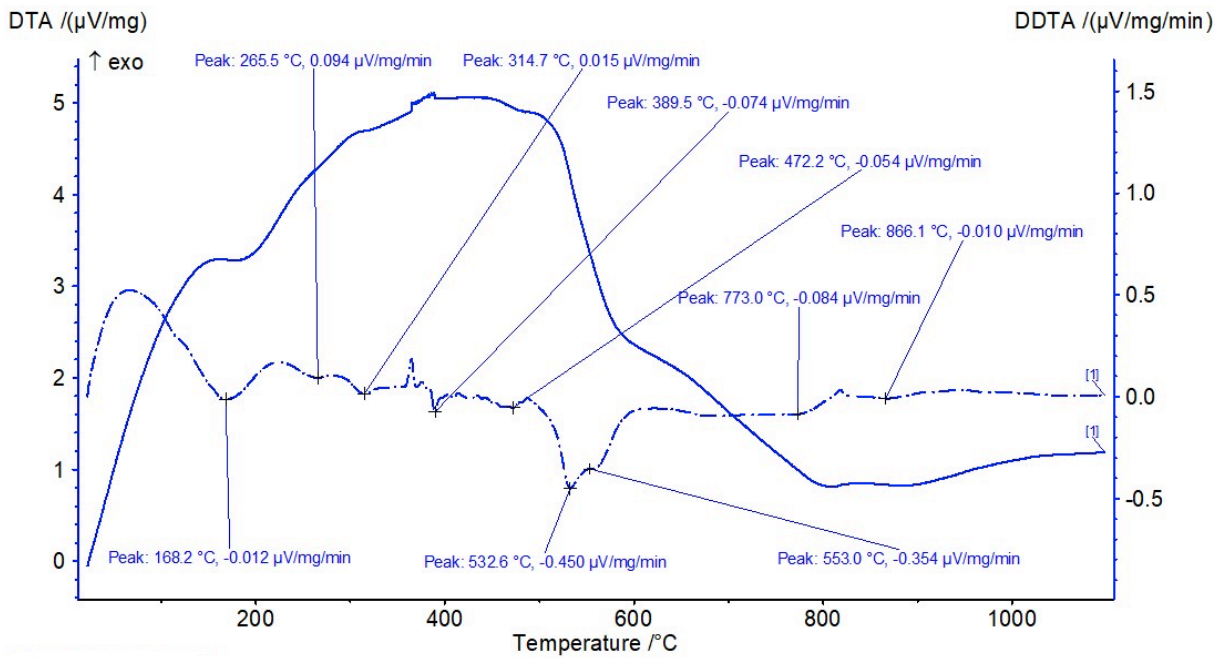


Figura 42 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 1 do horizonte Cr.

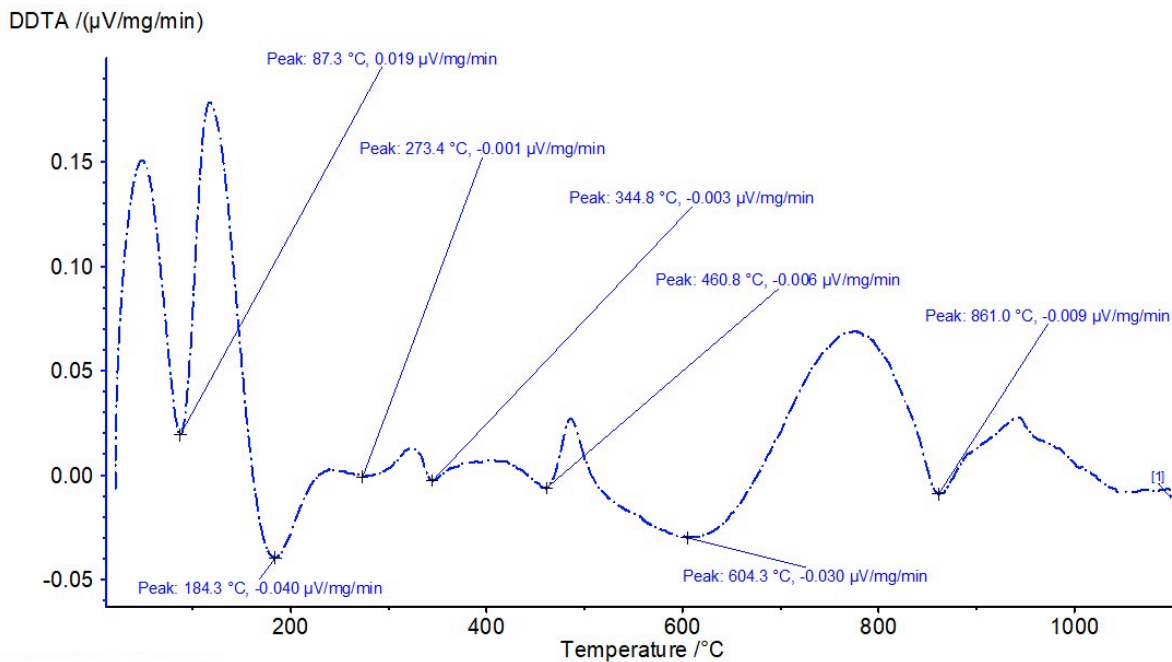


Figura 43 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 1 do horizonte Cr.

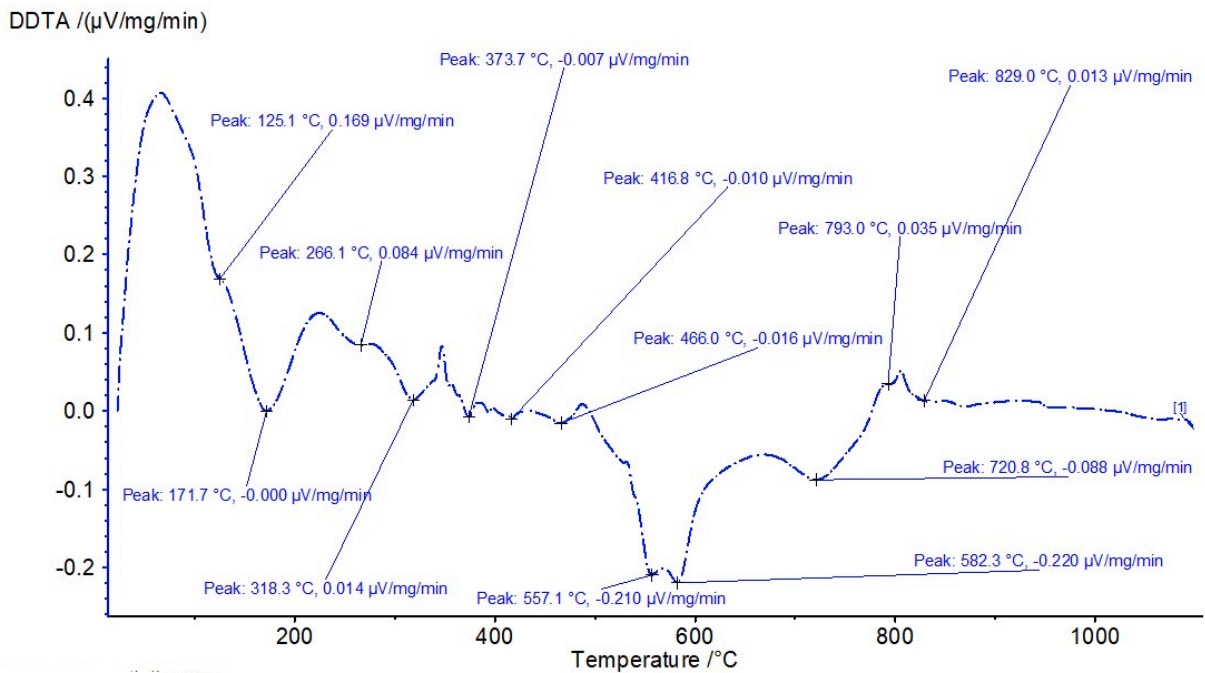


Figura 44 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 2 do horizonte A.

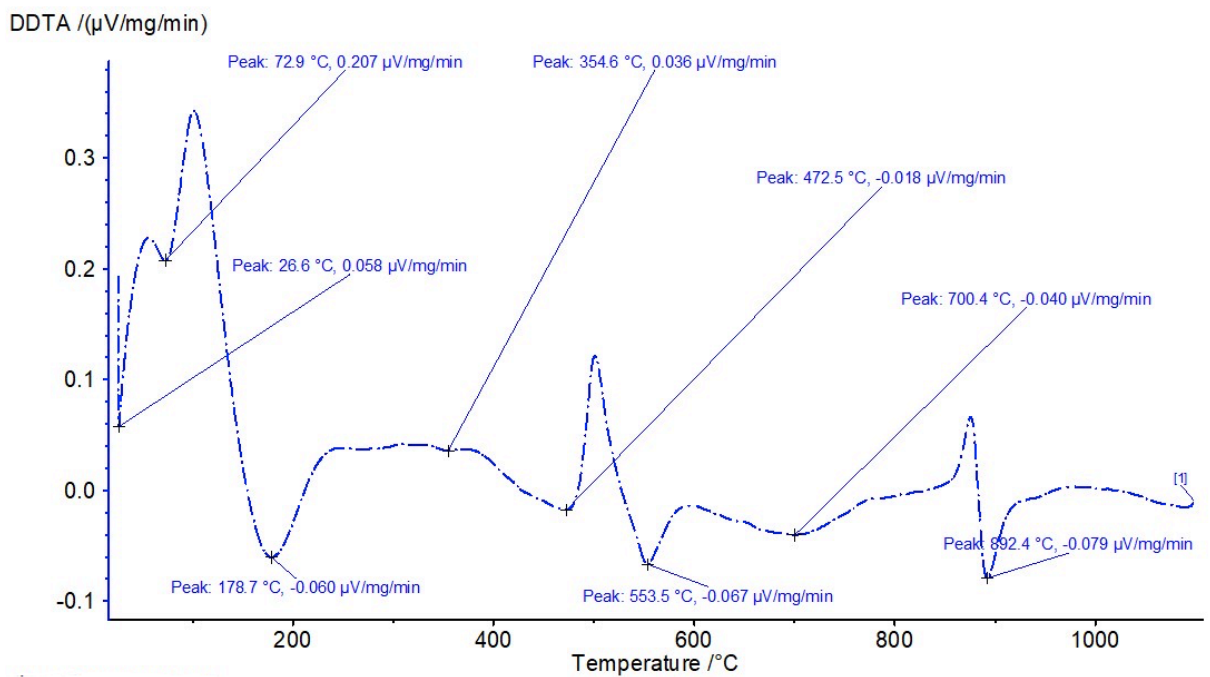


Figura 45 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 2 do horizonte A.

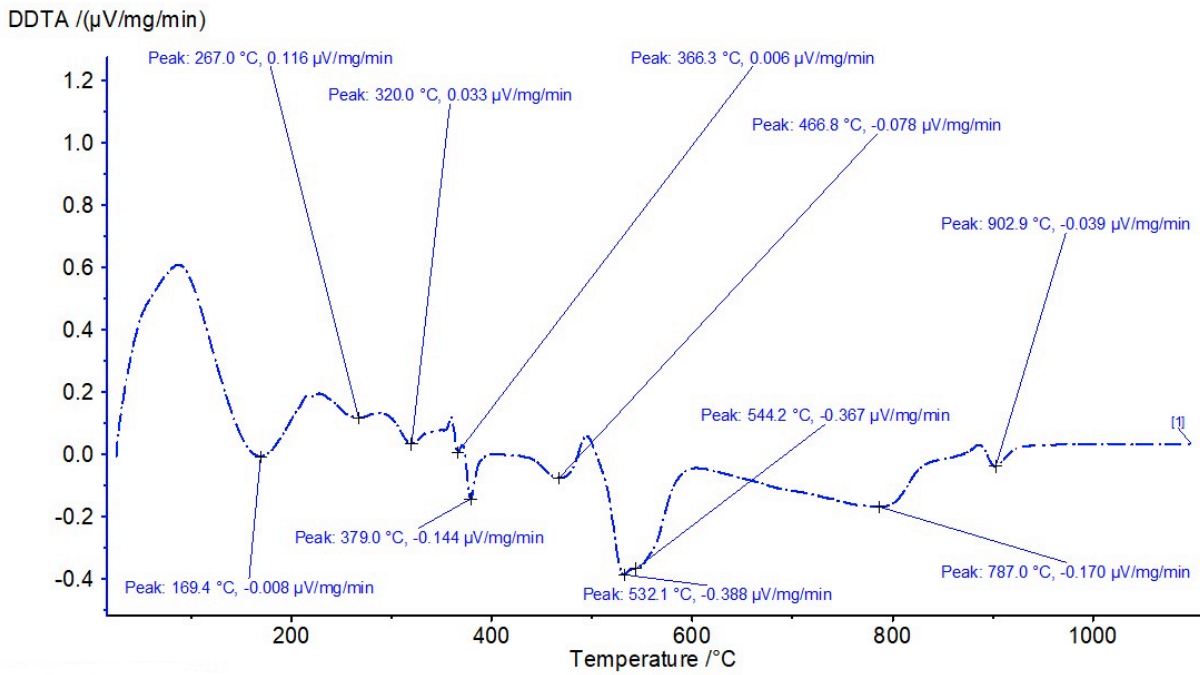


Figura 46 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 2 do horizonte Bt.

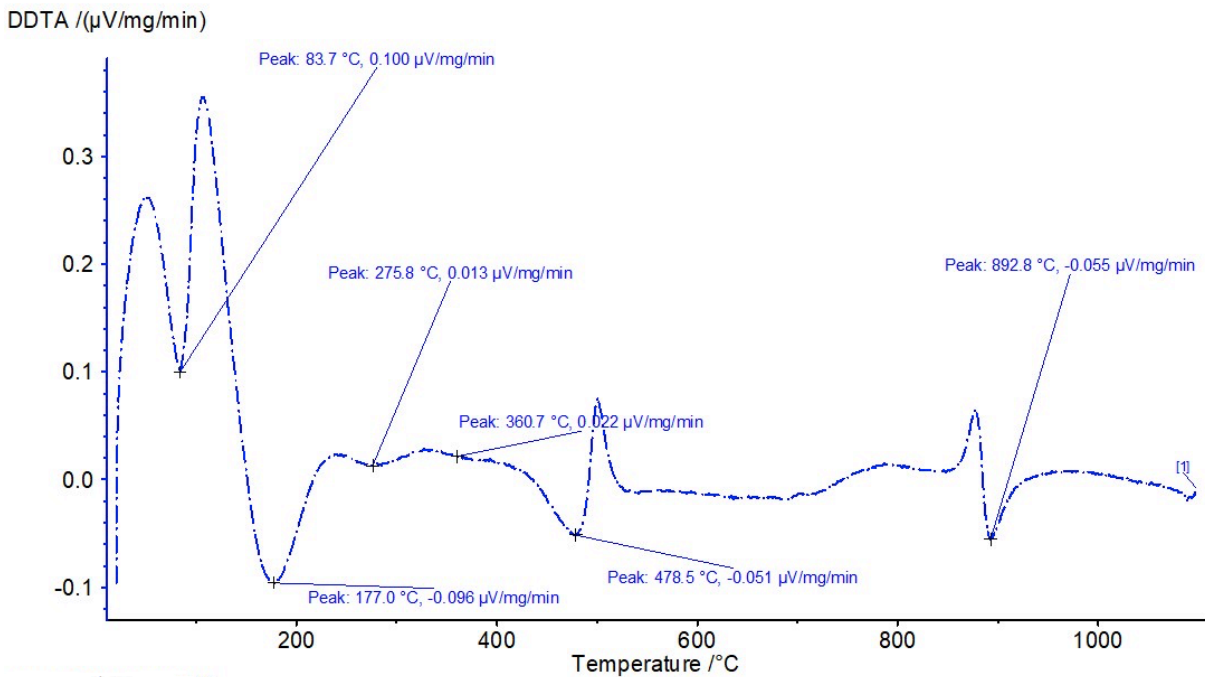


Figura 47 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 2 do horizonte Bt.

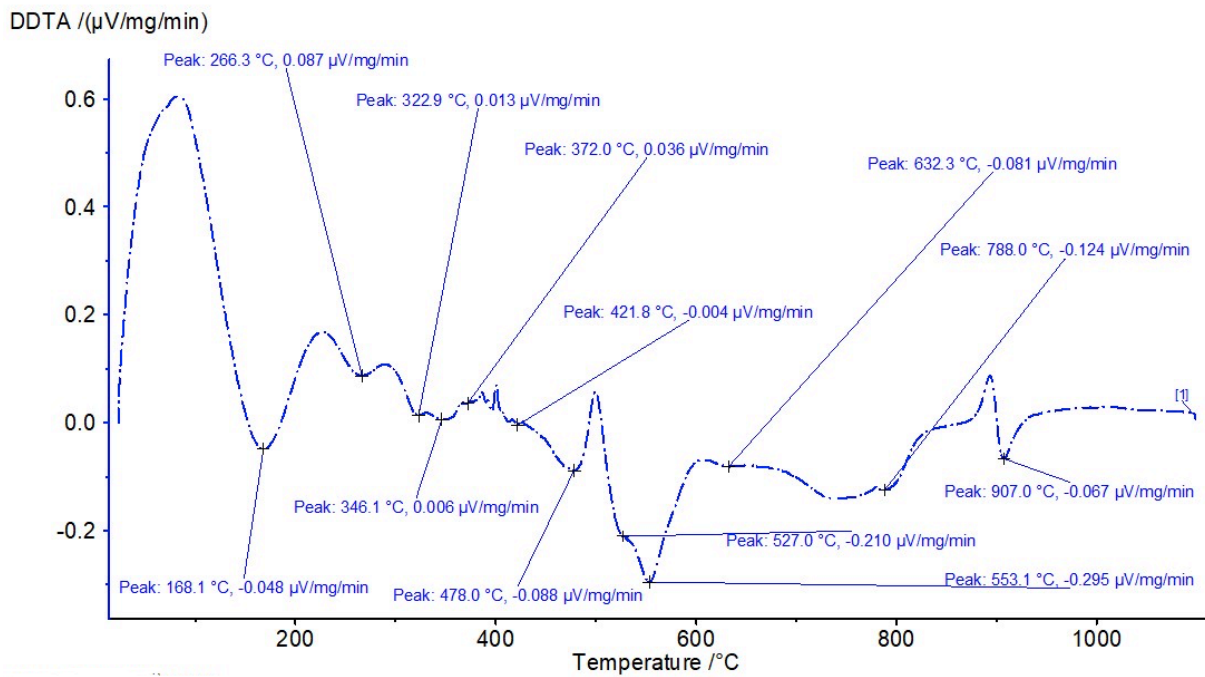


Figura 48 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila fina do Perfil 2 do horizonte Cr.

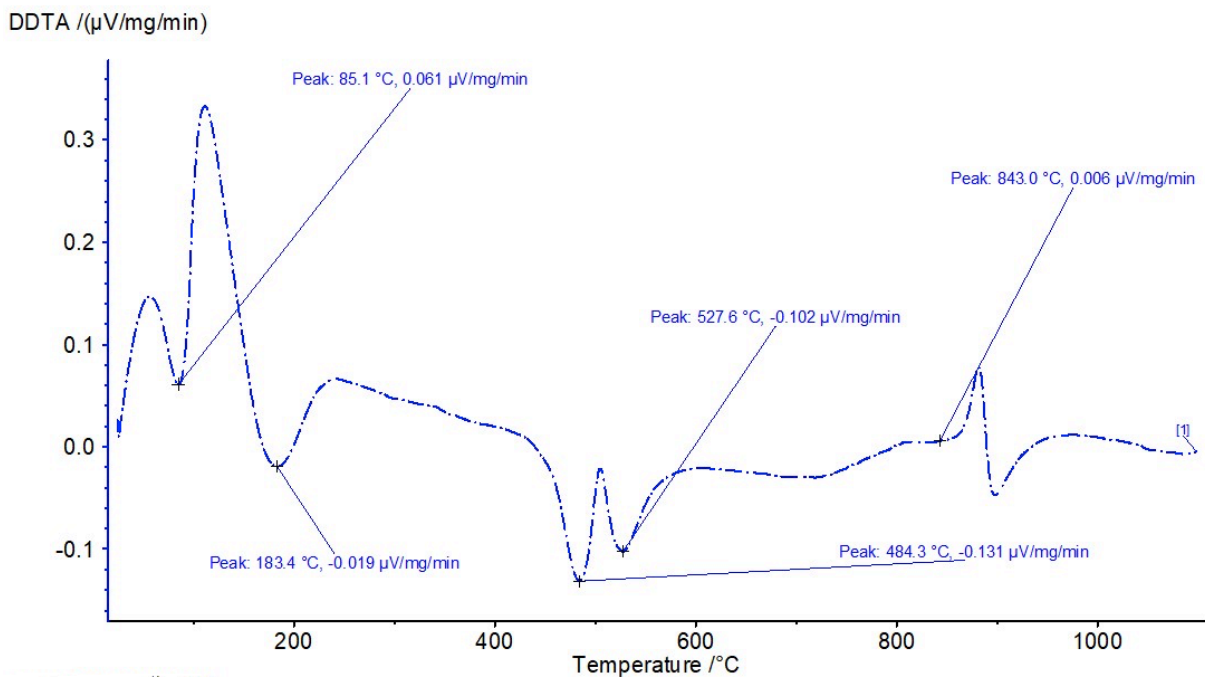
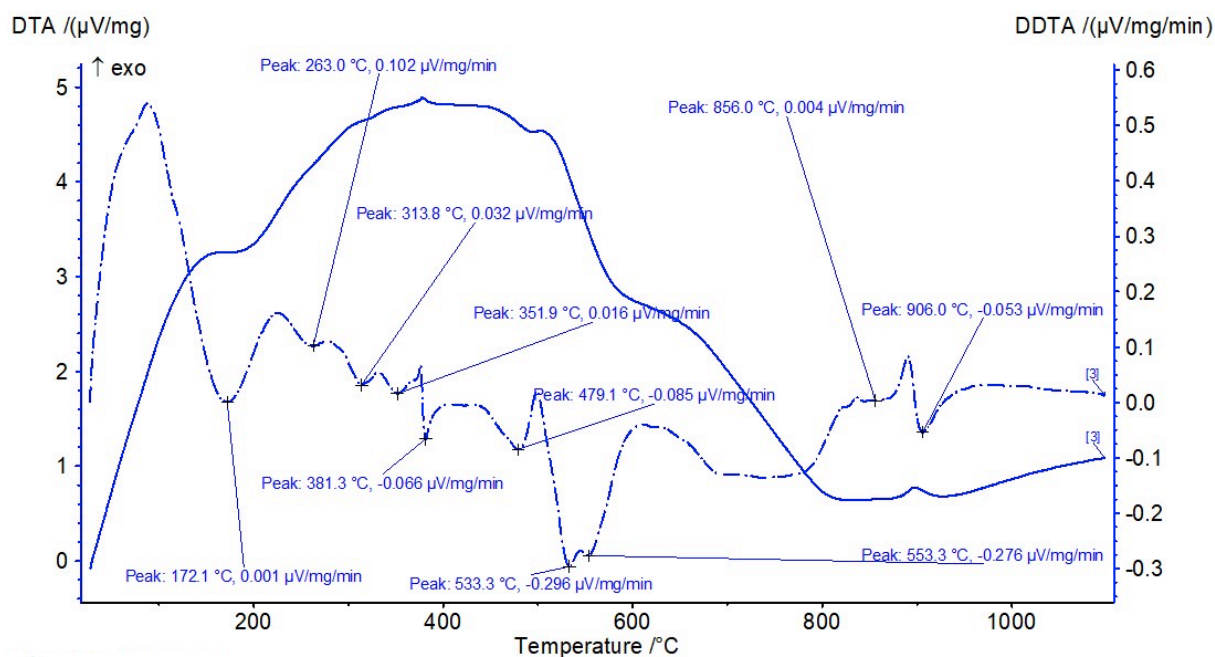


Figura 49 - Curva de DTA e picos endotérmicos da fração argila total do Perfil 2 do horizonte Cr.



4.3.6. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados dos espectros de infravermelho foram semelhantes nos dois perfis estudados (figuras 50 até 53). Bandas na região 800–950 cm^{-1} indicam a presença de argilominerais dioctaedrais com picos d060 em cerca de 1,50 nm (CANER et al., 2017), confirmados nos resultados já apresentados (figuras 26 e 27).

As estreitas bandas de absorção em 3695, 3620 e 912 cm^{-1} foram muito importantes para a identificação da caulinita presente em todas os horizontes (KOTOKY et al., 2006). A banda de estiramento O–H em torno de 3695 e 3620 cm^{-1} é uma propriedade distintiva da caulinita que pode ser usada para identificá-la de outros argilominerais. As vibrações de alongamento das hidroxilas da superfície interna e do OH interno são responsáveis pelas bandas de absorção em 3690 e 3620 cm^{-1} , respectivamente (VEERASINGAM et al., 2014).

Os espectros do FTIR possibilitam a identificar e distinguir a nontronita da beidelita. Apesar de bandas da nontronita não terem sido identificadas nas amostras com essa técnica, em bandas de 3560, 798 e 820 cm^{-1} , mas bandas da beidelita foram identificadas nos picos de 920 cm^{-1} (figura 50 e 52) (BORCHARDT, 1989). Por fim, o pico da banda de 3.560 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento das ligações AlFeOH, e as bandas de 780 a 820 cm^{-1} correspondem às vibrações devido à vibração de deformação das ligações FeFeOH (FROST e KLOPROGGE, 2000). As bandas de 780 cm^{-1} são comuns com na mistura de caulinita com

argilominerais 2:1 dioctaedrais e estão presentes nas amostras de argila total e fina do perfil 1 e 2, respectivamente (RUSSEL; FRASER, 1994; MADEJOVÀ et al., 2002).

Figura 50 - Espectros de FTIR do perfil 1 da fração argila total para os horizontes A, Bt e Cr.

Perfil 1

Argila total

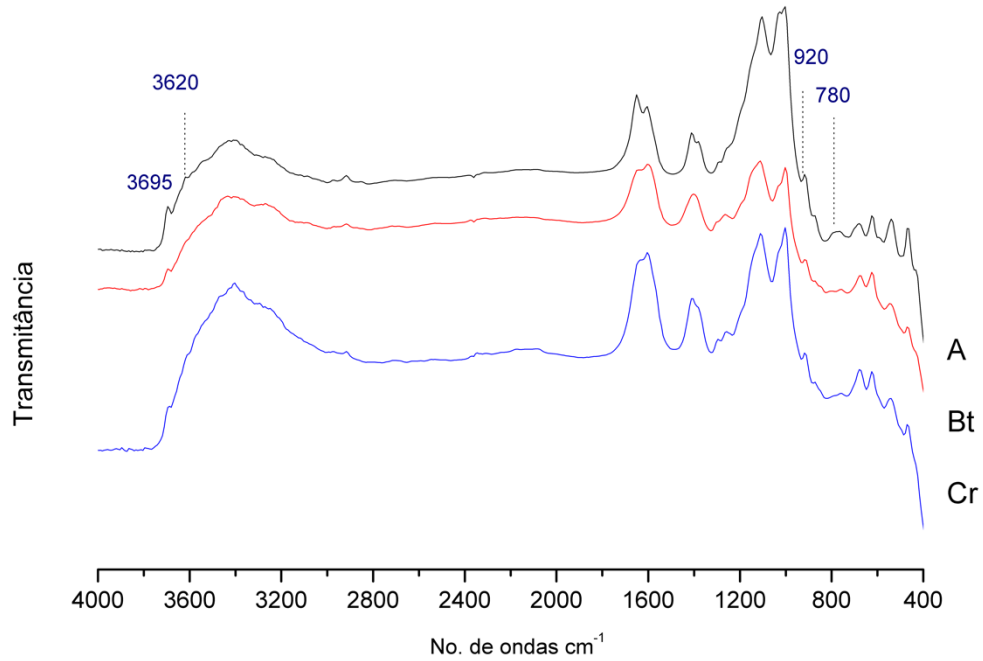
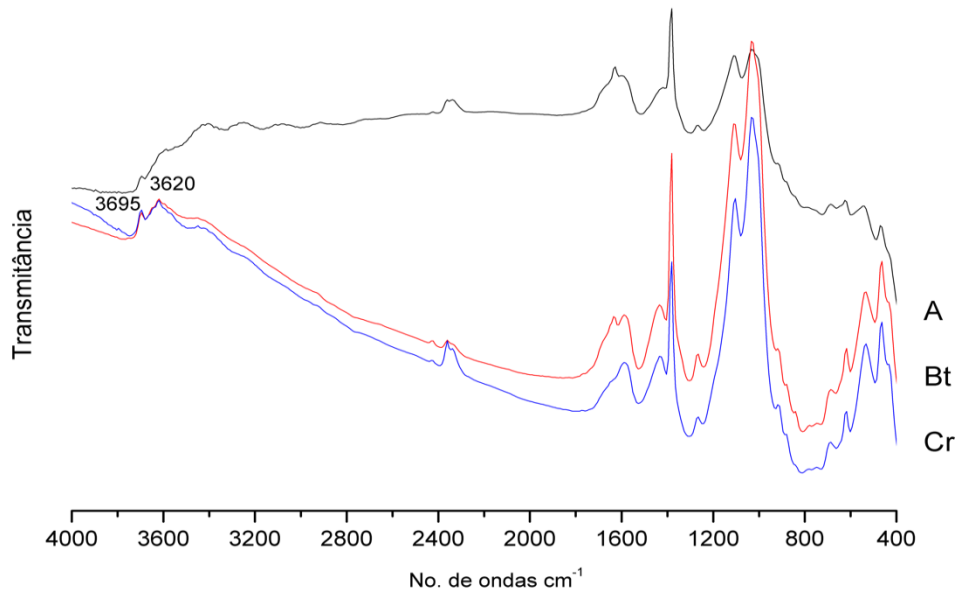


Figura 51 - Espectros de FTIR do perfil 1 da fração argila fina para os horizontes A, Bt e Cr.

Perfil 1

Argila Fina

**Figura 52** - Espectros de FTIR do perfil 2 da fração argila total para os horizontes A, Bt e Cr.

Perfil 2

Argila total

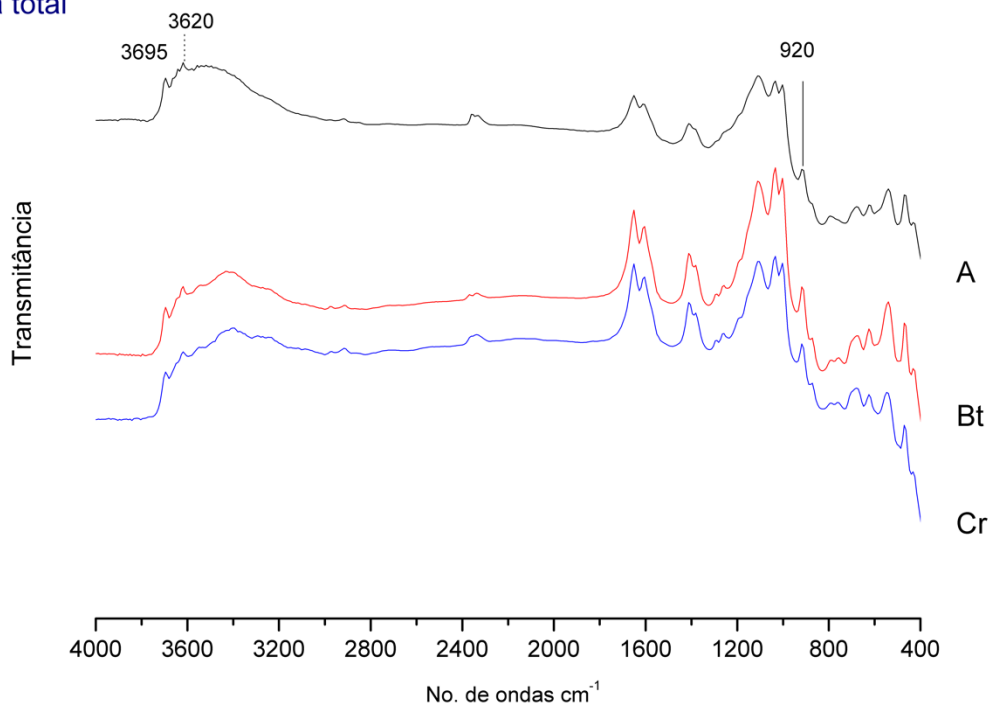
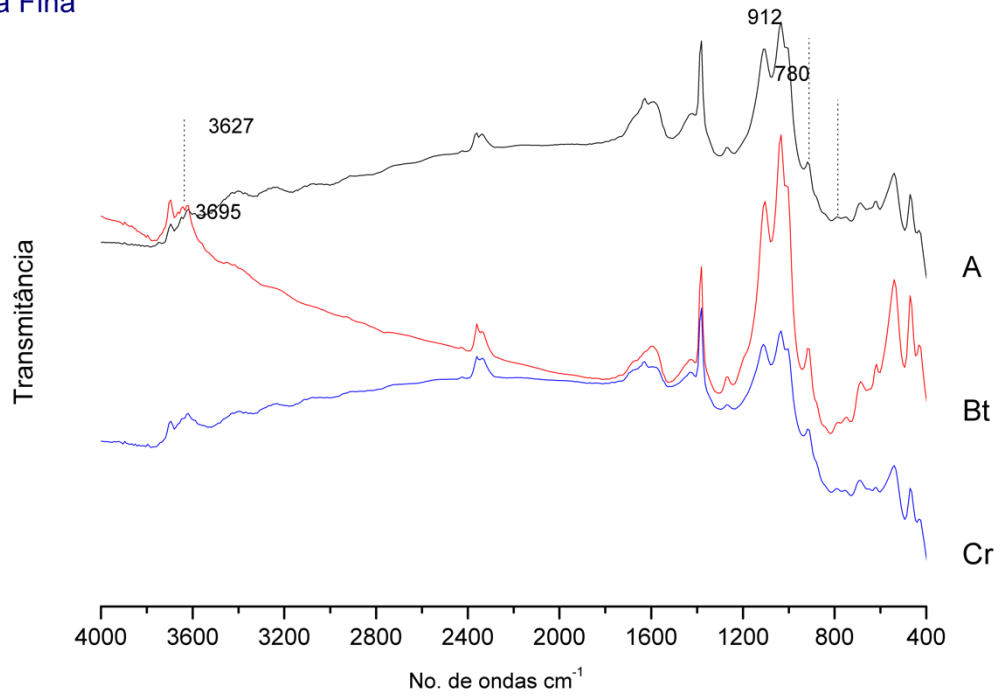


Figura 53 - Espectros de FTIR do perfil 2 da fração argila total para os horizontes A, Bt e Cr.

Perfil 1

Argila Fina



5 DISCUSSÃO

Nos solos estudados foram identificados minerais primários facilmente intemperizáveis (feldspatos, biotita, muscovita, anfibólios e clorita) em todas as frações granulométricas, exceto a clorita. E minerais secundários, tais como esmectitas, vermiculitas, ilitas, caulinitas e interestratificados, principalmente na fração argila. A gênese de horizontes subsuperficiais sob condições semiáridas no Brasil, onde ocorre precipitação pluviométrica abaixo de 800 mm anuais e temperatura média em torno de 27°C, a exemplo de Planossolos, é fortemente influenciada pela incipiente intensidade do intemperismo de minerais primários, registrando na assembleia de minerais em solos uma estreita relação com a litologia subjacente (PARAHYBA et al., 2009; FERREIRA et al., 2016; SOUSA et al., 2020; CÂMARA et al., 2021).

No presente estudo, há dois perfis de solos em distintas posições na paisagem sobre litologia semelhante. De acordo com os resultados obtidos da composição mineralógica, é possível identificar um controle granulométrico associado a uma rota na sequência das alterações dos minerais.

Embora os constituintes minerais na fração areia sejam qualitativamente iguais em ambos os perfis, há maior quantitativo de minerais máficos (anfibólios e biotitas) no Perfil 1. Esta diferença é devido as variações que ocorrem na composição das rochas graníticas/gnáissicas do embasamento cristalino da Província Borborema (SILVA et al., 2016).

Na fração silte ainda não foi possível identificar diferenças na composição mineralógica entre os dois perfis de solos estudados. No perfil 1 são encontrados os minerais primários identificados na fração areia, diferindo-o do perfil 2, onde não há mais presença de anfibólio, o que sugere maior intensidade de alteração neste perfil. A presença de clorita nessa fração é mais provável que seja proveniente da alteração de hornblenda e biotita, visto que não foi identificada na fração areia, o que sugere não ser herdada do material de origem. Assim, assumimos que a clorita nos Planossolos estudados é produto da alteração de biotita e, ou anfibólio, e que devido incipiente intensidade de intemperismo estes minerais ainda foram encontrados na fração silte (BARNHISEL; BERTSCH, 1989). Não há relatos de ocorrência da clorita em solos na Província Borborema (PARAYBHA et al. 2009; SANTOS et al., 2012; FERREIRA et al., 2016; SILVA et al., 2016; SOUSA et al. 2020; SOUSA et al., 2021; CÂMARA et al., 2021).

Ainda foram identificadas na fração silte a vermiculita, esmectita e caulinita, provavelmente está associada a alteração de anfibólio e, ou biotita, minerais estes presentes nestes solos (BORCHARDT, 1989; DOUGLAS, 1989; HUANG, 1989). Por fim, destacamos que no horizonte A do perfil 1 foi identificada uma fase interestratificada em 2,148nm,

indicando que pode ser tratar de um interestratificado regular de caulinita-clorita (WHNEY, 1989).

Os dois perfis de solos estudados apresentam importante diferença entre si na composição mineralógica da fração argila (total e fina), condicionada pela posição deles na paisagem. Embora ambos os perfis apresentem predominantemente filossilicatos 1:1, no perfil 1, na posição inferior da paisagem, onde provavelmente ocorre menor dessilificação, há maior presença de filossilicatos 2:1. O intemperismo de rochas graníticas/gnáissicas em ambiente semiárido e condições de drenagem impedida, comumente leva a formação de filossilicatos 2:1 do tipo esmectita (FERREIRA et al., 2016; CÂMARA et al., 2021), o caso do perfil 1. Porém, em condições climáticas citadas anteriormente, mas sob condições de melhor drenagem, o processo de monossilicização é favorecido, promovendo a formação preponderante de filossilicatos 1:1 (SANTOS et al., 2012), o que explicaria o predomínio de filossilicatos 1:1 no perfil 2.

Em ambos os perfis estudados, os filossilicatos ocorrem distribuídos entre fases interestratificadas e fase puras, evidenciando a lenta alteração dos minerais primários na formação de argilominerais secundários. Isto pode ser compreendido, visto que em ambiente de solos, especialmente com desenvolvimento pedogenético incipiente, o mais comum é a ocorrência simultânea, na fração argila, de minerais interestratificados e membros finais (CUADROS et al., 2006; CUADROS et al., 2009; CUADROS et al., 2013; SOUSA et al., 2021). Os dados obtidos na modelagem dos DRX pelo NEWMOD II apresentam predominantemente mais fases de filossilicatos interestratificados do que os membros finais, o que traz uma verdadeira compreensão da composição mineralógica presente em solos desenvolvidos sobre uma litologia granítica/gnáissica sob clima semiárido.

De uma forma geral, os minerais 2:1 nas fases interestratificadas foram dominantes ao longo do perfil 1 em relação ao perfil 2, o que é explicado pela distinta posição na paisagem e consequente diferentes condições de drenagem, denotando um controle topográfico na distribuição de minerais em solos (LIMA et al., 2021; KHOMO et al., 2011; PEREIRA et al., 2022).

Com base na assembleia de minerais primários presentes nestes solos, as principais vias de formação de minerais secundários são a partir de micas (biotita e muscovita), anfíbios e feldspatos (ortoclásios e plagioclásios), que se alteram formando minerais interestratificados (K-S, K-I, I-V, I-S), os quais são os precursores dos minerais membros finais encontrados (ilita, esmectitas e caulinita/haloisita). Na fração silte há generalizada ocorrência de clorita, porém não identificada na fração argila, devido a sua alta susceptibilidade ao intemperismo

(BARNHISEL; BERTSCH, 1989). De acordo com Righi et al. (1999), Egli et al. (2002), Buurman et al. (1976), Kretzschmar et al. (1997), April et al. (2004), a desestabilização da clorita é um dos principais fatores que contribuem para a presença de minerais de interestratificados. Dessa forma, provavelmente é a partir da fração silte e certeza a partir da fração argila, que as alterações entre os minerais secundários são por meio de interestratificados.

No processo de alteração de minerais primários para secundários, uma das vias de alteração é a biotita e muscovita alterando para filossilicatos 2:1, formando fases interestratificadas (mica-esmectita, caulinita-esmectita, caulinita-mica, entre outras) e membros finais (ilita, vermiculita, esmectita e caulinita) (BERGAYA et al., 2006; TAMURA et al., 2014; WU et al., 2018; PARAHYBA et al., 2010; HONG et al., 2014; SANTOS et al., 2017; CÂMARA, et al., 2021).

Apesar da biotita e muscovita primárias serem minerais micáceos e fontes de potássio para os solos, estes minerais apresentam resistência ao intemperismo diferente, o que está diretamente relacionado com estrutura e composição química, como é possível visualizar na série de Bowen (BERGAYA et al., 2006; KALINOWSKI e SCHWEDA, 1996). No caso dos Planossolos estudados, a presença da muscovita pode ser uma fonte para formação direta em ilita, e no caso da biotita que pode ser transformada em vermiculita, esmectita e caulinita por meio de interestratificados (BERGAYA et al., 2006; MAES et al., 1999; ZAUNBRECHER et al., 2015). No perfil 1, é possível observar na modelagem do Newmod II fases ilíticas, vermiculíticas e esmectíticas interestratificadas nos horizontes, reflexo de um processo de bissialitização, o que contrasta com o perfil 2, onde parece estar sob monossialitização, sendo este perfil mais caulínítico e com menores quantidades de camadas 2:1 nas fases interestratificadas.

Os anfibólios são comuns em rochas cristalinas (BLACKBURN e DENNEN, 1988) e a variedade de substituição isomórfica e sua fácil intemperização os tornam excelentes fontes de magnésio e ferro nos solos (HUANG, 1989). É possível que a hornblenda disponibilize o ferro para fases 2:1 após o intemperismo (KEELING et al., 2000) e pode apresentar uma rota de alteração em direção a minerais expansíveis de argila ricas em ferro, como pode ser visto em camadas 2:1 expansivas nos dois perfis estudados (tabela 2 e tabela 3). Essas camadas estão interestratificadas com ilita férrica quando associadas as vermiculitas (I-V) e com caulinita quando associadas as esmectitas (K-S) e apresentam elevado ferro octaedral. A transformação de anfibólios em esmectita ou vermiculita (MISHRA et al., 2013; MAVRIS et al., 2011) é

esperada em ambientes com baixas taxas de intemperismo, como o local de estudo, sugerindo que os anfibólitos são a fonte de formação de camadas 2:1 expansivas.

Ao considerar que membros finais de minerais esmectíticos em solos não são comuns, provavelmente os resultados obtidos neste estudo se trata de beidelita, provavelmente com alto teor de ferro (SHERMAN et al., 1962; PETIT et al., 2017). Embora não tenha sido expressiva, por meio das observações dos DRX no teste de Greene Kelly, mas é possível que parte dos minerais esmectíticos também sejam do tipo montmorilonita, que estaria sua formação associada ao intemperismo de anfibólitos e ou biotita (HUANG, 1989; BORCHARDT, 1989).

A caulinita foi o mineral encontrado em todos os horizontes dos dois perfis dos solos estudados, especialmente como majoritária nas fases interestratificadas. Embora este estudo tenha sido realizado em ambiente semiárido, onde a monossilicização normalmente não é favorecida, devido a incipiente intensidade de intemperismo, ainda assim é comum a ocorrência de caulinitas na fração argila (SANTOS et al., 2012; SOUSA et al., 2020; SOUSA et al., 2021).

A principal via de sua formação provavelmente é por meio da rápida alteração de feldspatos, assim como ocorre em solos de outras regiões no Brasil (FURIAN et al., 1999). A formação deste mineral nos solos estudados deve estar associado com a litologia granítica/gnáissica rica em feldspatos (ortoclásios e plagioclásios), principalmente na posição da paisagem que favorece melhor condição de drenagem (SANTOS et al., 2012; SILVA et al., 2016). Outra via de formação das caulinitas pode ser por meio da alteração de micas, passando por fases interestratificadas até formar caulinita (CUADROS et al., 2009).

Há substituição isomórfica de Al^{3+} por Fe^{3+} nas caulinitas encontradas nestes estudos, como foi observado na modelagem dos DRX por NEWMOD II, pela espectroscopia de Mössbauer e pela MET/EDS. Embora a literatura clássica ainda seja cética em relação a substituição isomórficas de Al^{3+} por Fe^{3+} (DIXON, 1989), mas com os dados encontrados podemos avançar no entendimento dos minerais cauliniticos em ambiente de solos tropicais.

Com base nos dados obtidos por MET, se identificou a presença de halosita na fração argila destes solos, o que faz ampliar o conhecimento a cerca da composição mineralógica de solos da região semiárida, haja vista que até não registro de sua ocorrência nestes solos (PARAYBHA et al. 2009; SANTOS et al., 2012; FERREIRA et al., 2016; SILVA et al., 2016; SOUSA et al. 2020; SOUSA et al., 2021; CÂMARA et al. 2021). Sua formação provavelmente está associada a incipiente condição de intemperismo no ambiente estudado, formando a partir de alteração de feldspatos (BATES, 1962).

Não relato na literatura sobre ocorrência de gibbsita em solos no semiárido formado da litologia sobrejacente, no entanto a presença da gibbsita nos solos estudados por estar

relacionada a microsítios na estrutura do solo, que promove maior drenagem e com isso maior perda de sílica, e a presença de feldspatos plagioclásios, os quais alteram facilmente (SCHEFFER e SCHACHTSCHABEL, 2002). Logo, a gibbsita torna-se um proxy nestes solos apontando que em pequenos microsítios existe uma intensa drenagem ocasionando o processo de alitização e conseqüentemente favorecendo a neoformação deste mineral.

6 CONCLUSÕES

As condições climáticas associadas a drenagem do local de estudo favoreceram a formação de fases minerais interestratificadas de illita, vermiculita, esmectita e caulinita, indicando um incipiente intemperismo;

Há um controle granulométrico na distribuição e composição mineralógica dos solos estudados;

A principal via de formação de filossilicatos membros finais passa pela seguinte rota: Micas (biotita e muscovita) -> I.E. (Ilita-Vermiculita, Ilita-Esmectita, Caulinita-Illita, Caulinita-Illita) -> Illita + Esmectita + Caulinita/Haloisita;

Embora em ambos os solos estudados a fase caulínica seja majoritária na estrutura dos interestratificados, no Perfil 1 devido a sua posição na paisagem condicionando menor drenagem há maior participação de fases esmectíticas nos interestratificados em relação ao Perfil 2, este localizado em posição mais elevada na paisagem e com melhor drenagem;

Haloisita presente em Planossolos desenvolvidos de rochas graníticas/gnáissicas sob clima semiárido é provavelmente formada a partir da alteração de feldspatos;

Presença de gibbsita em solos da região semiárida formados da litologia subjacente parece se formar por neoformação em microsítios de maior drenagem na estrutura do solo;

Por meio deste estudo se pôde detalhar as fases minerais presentes na fração silte e argila de Planossolo formado sobre uma suíte granítica/gnáissica, ampliando o entendimento da pedogênese de solos em ambiente semiárido, bem como aprofundando o conhecimento da diversidade de minerais na fração silte e argila desses solos, o que poderá subsidiar futuros estudos de fertilidade, manejo e uso desses solos.

REFERÊNCIAS

ALLEN, B.L.; HAJEK, B.F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2ed. Soil Science Society of America: Madison, WI, USA, 1989. p. 199-278.

AMOURIC, M.; OLIVES, J. Transformation mechanisms and interstratification in conversion of smectite to kaolinite; an HRTEM study. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 46, p. 521–527, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460505>

ANDRADE, G.R.P.; CUADROS, J.; PARTILI, C.S.M.; COHEN, R.; VIDAL-TORRADO, P. Sequential mineral transformation from Kaolinite to Fe-Illite in two Brazilian Mangrove Soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 309, p. 84-99, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.042>

ANDRADE, G.R.P.; DE AZEVEDO, A.C.; CUADROS, J.; SOUZA JÚNIOR, V.S.; CORREIA FURQUIM, S.A.; KIYOHARA, P.K.; VIDAL-TORRADO, P. Transformation of Kaolinite into Smectite and Iron-Illite in Brazilian Mangrove Soils. **Soil Science Society of America Journal**, United States, v. 78, p. 655, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj2013.09.0381>

ANDRADE, J.C. Conceitos básicos de química. In: ALLEONI, L.R.F.; MELO, V.F. **Química e mineralogia do solo**. SBCS: Viçosa, 2009. p. 1–72.

ANGIOI, S.; POLATI, S.; ROZ, M.; RINAUDO, C.; GIANOTTI, V.; GENNARO, M.C. Sorption studies of chloroanilines on kaolinite and montmorillonite. **Environmental Pollution**, Kidlington, v. 134, p. 35-43, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.07.018>

APAC, Agência Pernambucana de água e climas. Meteorologia. Disponível em: Acesso em 10 de junho 2019.

ARAÚJO FILHO, J.C.; BURGOS, N.; LOPES, O.F.L.; SILVA, F.H.B.B.; MEDEIROS, L.A.R.; MELO FILHO, H.F.R.; PARAYBA, R.B.V.; CAVALCANTI, A.C.; OLIVEIRA NETO, M.B.; SILVA, F.B.; LEITE, A.P.; SANTOS, J.C.P.; SOUSA NETO, N.C.; SILVA, A.B.; LUZ, L.R.Q.P.; LIMA, P.C.; REIS, R.M.G. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de Pernambuco**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos; 2000. (Boletim de Pesquisa, 11).

AUSTIN, C.J.; RICHTER, D.D.; SCHROEDER. Quantification of mixed-layer clays in multiple saturation states using newmod2: implications for the potassium uplift hypothesis in the se united states. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v.68, p.67–80, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42860-019-00060-x>

BAILEY, S.W. **Halloysite — a critical assessment**. Proceedings of the 9th international Clay Conference, Strasbourg, 1989, p. 89-98.

BAILEY, S.W. Complexes of primary amines with montmorillonite and vermiculite . **Clay Minerals**, Twickenham, v. 6, p. 91-96, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.1965.006.2.03>

BARRÉ, P.; VELDE, B.; FONTAINE, C.; CATEL, N.; ABBADIE, L. Which 2:1 clay minerals are involved in the soil potassium reservoir? Insights from potassium addition or removal experiments in three temperate grassland soil clay assemblages. **Geoderma**, Amsterdam, v. 146, p. 216–223, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.05.022>

BATISTA, A.H.; RATE, V.F.M.A.W.; GILKES, R.J.; SAUNDERS, M. DODD, A. Scanning and transmission analytical electron microscopy (STEM-EDX) can identify structural forms of lead by mapping of clay crystals. **Geoderma**, Amsterdam, v. 310. p. 191–200, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.09.026>

BEARE, M.H.; MCNEILL, S.J.; CURTIN, D.; PARFITT, R.L.; JONES, H.S.; DODD, M.B.; SHARP, J. Estimating the organic carbon stabilisation capacity and saturation deficit of soils: a New Zealand case study. **Biogeochemistry**, Netherlands, v. 120, p. 71–87, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10533-014-9982-1>

BERGAYA, F.; BERGAYA, B.; THENG, G. LAGALY. **Handbook of Clay**. Science Elsevier Science: New York, 2006. p. 1248.

BERKGAUT, V.; SINGER, A.; STAHR, K. Palagonite reconsidered paracrystalline illite-smectites from regoliths on basic pyroclastics. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 42, p. 582-592, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420511>

BHATTACHARYYA, K.G.; GUPTA, S.S. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 50, p. 388-397, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.014>

BLACKBURN, W.H.; DENNEN, W.H. **Principles of Mineralogy**. Wm.C Brown Publishers: Dubuque, 1988. p.413.

BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J.B; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**, 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 675-727.

BORELLI, L.; PERRI, F.; CRITELLI, S.; GULLÀ, G. Characterization of granitoid and gneissic weathering profiles of the Mucone River basin (Calabria, southern Italy). **Catena**, Netherlands, v. 113, p. 325-340, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.08.014>

BRASIL. **Nova delimitação do Semiárido brasileiro**. Brasília: Ministério da Integração Nacional, 2005. p. 35.

BRINKMAN, R. Ferrollysis, a hydromorphic soil forming process. **Geoderma**, Amsterdam, v. 3, p. 199–206, 1970.

BROWN, G.; BRINDLEY, G.W. X-ray Diffraction Procedures for clay mineral Identification. In: BRINDLEY, G.W; BROWN, G. **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification**. London: Mineralogical Society, chapter 5, 1980. p. 305-360.

BRUUN, T.B.; ELBERLING, B.; CHRISTENSEN, B.T. Lability of soil organic carbon in tropical soils with different clay minerals. **Soil Biology & Biochemistry**, Kidlington, v. 42, p. 888-895, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.01.009>

BURGOS, A.E; RIBEIRO-SANTOS, T.A.; LAGO, R.M. Adsorption of the harmful hormone ethinyl estradiol inside hydrophobic cavities of CTA⁺ intercalated montmorillonite. **Water Science and Technology**, London, v. 74 , p. 663-671, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.207>

CÂMARA, E.R.G; SANTOS, J.C.B; ARAÚJO FILHO, J.C; SCHULZE, S.M.B.B; CORRÊA, M.M; FERREIRA, T.O; SOUSA, J.E.S; SOUZA-JÚNIOR, V.S. Parent rock–pedogenesis relationship: How the weathering of metamorphic rocks influences the genesis of Planosols and Luvisols under a semiarid climate in NE Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 385, p. 1-15, 2021. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114878>

CANER, L.; RADTKE, L.M.; VIGNOL-LELARGE, M.L.; INDA, A.V.; BORTOLUZZI, E.C.; MEXIAS, A.S. Basalt and rhyo-dacite weathering and soil clay formation under subtropical climate in southern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 235–236, p. 100–112, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.06.024>

CÉBRON, A.; BEGUIRISTAIN, T.; BONGOUA-DEVISME, J.; DENONFOUX, J.; FAURE, P.; LORGEUX, C.; LEYVAL, C. Impact of clay mineral, wood sawdust or root organic matter on the bacterial and fungal community structures in two aged PAH-contaminated soils. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 22, p. 13724–13738, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-4117-3>

CHEN, C.; TURNER, F.T.; DIXON, J.B. Ammonium fixation by high-charge smectite in selected Texas Gulf Coast soils. **Soil Science Society of America Journal**, United States, v. 53, p. 1035-1040, 1989. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300040008x>

CHERTKOV, V.Y.; RAVINA, I. Combined effect of interblock and interaggregate capillary cracks on the hydraulic conductivity of swelling clay soils. **Water Resources Research**, Washington, v. 38, p. 32, 2002. Disponível em: <https://doi.org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1029/2000WR000094>

CLIMATE-DATA. **Dados climáticos para cidades mundiais**. Disponível em: < <http://www.apac.pe.gov.br/meteorologia/#>>. Acesso em 11 de junho 2019

CORINGA, E.D.A.O.; COUTO, E.G.; PEREZ, X.L.O.; TORRADO, P.V. Atributos de solos hidromórficos no Pantanal Norte Matogrossense. **Acta Amazonica**, Petrópolis, v. 42, p. 465-472, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0044-59672012000100003>

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo parte I - conceitos básicos**. Viçosa: SBCS, 2009. p. 506-572

CPRM, Serviço Geológico do Brasil. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. **Diagnóstico do município de Floresta, estado de Pernambuco**. Recife: CPRM/PROODEEM, 2005.

CPRM, Serviço Geológico do Brasil. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. **Diagnóstico do município de Serra Talhada, estado de Pernambuco**. Recife: CPRM/PROODEEM, 2005.

CUADROS, J.; DUDEK, T. FTIR investigation of the evolution of the octahedral sheet of kaolinite-smectite with progressive kaolinization. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 54, p. 1-11, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540101>

CUADROS, J.; NIETO, F.; DUDEK, T. Crystal-chemical changes of mixed-layer kaolinite-smectite with progressive kaolinization, as investigated by TEM-AEM and HRTEM. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 57, p. 742-750, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570607>

CUADROS, J.; MICHALSKI, J.R.; DEKOV, V.; BISHOP, J.; FIORE, S.; DYAR, M.D. Crystalchemistry of interstratified Mg/Fe-clay minerals from seafloor hydrothermal sites. **Chemical Geology**, Netherlands, v. 360-361, p. 142–158, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.016>

CYLE, K.T.; HILL, N.; YOUNG, K.; JENKINS, T.; HANCOCK, D.; SCHROEDER, P.A.; THOMPSON, A. Substrate quality influences organic matter accumulation in the soil silt and clay fraction. **Soil Biology & Biochemistry**. v. 103. p. 138-148. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.08.014>

DA FONSECA, M.G.; DE OLIVEIRA, M.M.; ARAKAKI, L.; ESPINOLA, J.; AIROLDI, C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 285, p. 50-55, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.11.031>

DA SILVA, V.R.F. **Gênese de Luvisolos ao longo de uma climossequência sobre anfibolito no semiárido de Pernambuco**. 2018. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2018.

DE LA FUENTE, S.; CUADROS, J.; LINARES, J. Early stages of volcanic tuff alteration in hydrothermal experiments: Formation of mixed-layer illite-smectite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 50, p. 578-590, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/000986002320679468>

DENEF, K.; SIX, J. Clay mineralogy determines the importance of biological versus abiotic processes for macroaggregate formation and stabilization. **European Journal of Soil Science**, England, v. 56, p. 469– 479, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2004.00682.x>

DEOCAMPO, D.M.; CUADROS, J.; WING-DUDEK, T.; OLIVES, J.; AMOURIC, M. Saline lake diagenesis as revealed by coupled mineralogy and geochemistry of multiple ultrafine clay phases: Pliocene Olduvai Gorge, Tanzania. **American Journal of Science**, Yale, v. 309, p. 834-868, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.2475/09.2009.03>

DIXON, J.B.; WEED, S.B., eds. **Minerals in soils environments**. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p. 551-634.

DONG, H.; JAISI, D.P.; KIM, J.; ZHANG, G. Microbe-clay mineral interactions. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 94, p. 1505-1519, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/am.2009.3246>

DOUGLAS, L.A. In: DIXON, J.B & WEED, S.B. **Minerals in soil environments**, 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 635-674.

DRITS, V.A.; BESSON, G.; MULLER, F. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 43, p. 718-731, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430608>

DUDEK, T.; CUADROS, J.; HUERTAS, F.J. Structure of mixed-layer kaolinite-smectite and smectite-to-kaolinite transformation mechanism from synthesis experiments. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 92, p. 179–192, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/am.2007.2218>

DUIKER, S.W.; RHOTON, F.E.; TORRENT, J.; SMECK, N.E.; LAL, R. Iron hydroxide crystallinity effects on soil aggregation. **Soil Science Society of America Journal**, United States, v. 67, p. 606–611, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.6060>

DUMON, M.; TOLOSSA, A.R.; CAPON, B.; DETAVERNIER, C.; VAN RANST, E. Quantitative clay mineralogy of a Vertic Planosol in southwestern Ethiopia: impact on soils formation hypotheses. **Geoderma**, Amsterdam, v. 214, p. 184–196, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.09.012>.

EDWARDS, A.P.; BREMNER, J.M. Microaggregates in soil. **Journal of Soil Science**, England, v. 18, p. 64-73, 1967. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1967.tb01488.x>

EGLI, M.; MIRABELLA, A.; FITZE, P. Formation rates of smectites derived from two Holocene chronosequences in the Swiss Alps. **Geoderma**, Amsterdam, v. 117, p. 81-98, 2003. Disponível em [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(96\)00049-3](https://doi.org/10.1016/0016-7061(96)00049-3)

EGLI, M.; PLOTZE, M.; TIKHOMIROV, D.; KRAUT, T.; WIESENBERG, G.L.B.; LAURIA, G.; RAIMONDI, S.. Soil development on sediments and evaporites of the Messinian crisis. **Catena**, Netherlands, v. 187, p. 104368, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104368>

FABRIS, J.D.; VIANA, J.H.M.; SCHAEFER, C.E.G.R.; WYPYCH, F.; STUCKI, J.W. Métodos físicos de análises em mineralogia do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo parte I - conceitos básicos**. Viçosa: SBCS, 2009. p. 612-645.

FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z.; EL-DESOKY, M.A. Micas. IN: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 551-634.

FAO. IUSS Working Group WRB. **World Reference Base for Soil Resources**. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps, 4th edition. International Union of Soil Sciences (IUSS): Vienna, 2022.

FERREIRA, J.T.P.; RIBEIRO FILHO, M.R.; RIBEIRO, M.R.; SOUZA JÚNIOR, V.S.D.; BITTAR, S.M.B.; SANTOS, R.G.D. Planosols developed in different geoenvironmental conditions in northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 40, p. 1-18, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/18069657rbc20150131>

FIORE, S.; CUADROS, J.; HUERTAS, F.J. Interstratified Clay Minerals. **Origin, Characterization & Geochemical Significance**. In: Fiore, S.; Cuadros, J.; Huertas, F.j. Introduction to mixed-layer clayminerals, 2013. p. 1-9.

FURIAN, S.; BARBIÉRO, L.; BOULET, R. Organisation of the soil mantle in tropical southeastern Brazil Serra do Mar/ in relation to landslides processes. **Catena**, Netherlands, v. 38, p. 65-83, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(99\)00015-6](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(99)00015-6)

FOX, K.V.; KUPPER, R.J.; EHLMANN, B.L.; CATALANO, J.G.; RAZZELL-HOLLIS, J.; ABBEY, W.J.; SCHILD, D.J.; NICKERSON, R.D.; PETERS, J.C.; KATZ, S.M.; WHITE, A.C. Synthesis and characterization of Fe(III)-Fe(II)-Mg-Al smectite solid solutions and implications for planetary science. **American Mineralogist**, Chantilly v. 106, p. 964-982, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/am-2020-7419CCBYNCND>

GAO, Y.; FAN, C.; XU, H. Experimental study on adsorption of rare earth elements on kaolinite and halloysite. **Acta Geologica Sinica**, China, v. 91, p. 1-3, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1755-6724.13196>

GUALTIERI, A.F.; FERRARI, S.; LEONI, M.; GRATHOFF, G.; HUGO, R.; SHATNAWI, M.; PAGLIA, G.; BILLINGE, S. Structural characterization of the clay mineral illite-1M. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, p. 402-415, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889808004202>

GUGGENHEIM S, KOSTER VAN GROSS AF. Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. **Clays and Clays Minerals**, New York, v. 49, p. 433-443, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490509>

GOTO, M.; ROSSON, R.; ELLIOTT, W. C.; WAMPLER, J. M.; SERKIZ, S.; KAHN, B. Interactions of radioactive and stable cesium with hydroxy-interlayered vermiculite grains in soils of the Savannah River Site, South Carolina, USA. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 62, p. 161-173, 2014. Disponível em: <https://doi-org.ez19.periodicos.capes.gov.br/10.1346/CCMN.2014.0620301>

GRATCHEV, I.; TOWHATA, I. Compressibility of Soils Containing Kaolinite in Acidic Environments. **Ksce Journal of Civil Engineering**, Songpa-kuv, v. 20, p. 623-630, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12205-015-0141-6>

GREENE-KELLY R. A test for montmorillonite. **Nature**, London, v. 170, p. 1130-1131, 1950. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/1701130a0>

GRIM, R.E.; BRADLEY, W.F.; BROWN, G. The mica clay minerals. In: BRINDLEY, G.W. **X-ray identification and structures of clay minerals**. Mineralogical Society: London, 1951. p. 138-172.

GRUNER, J. W. The structures of vermiculite and their collapse by dehydration. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 19, p. 557–575, 1934.

GUSTAFFSON, J.P. **Visual Minteq - version 2.12 - 2002**. Disponível em: <<http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/Vminteq/index.htm>>. Acesso em 01 março de 2004.

HAN, W.; HONG, H.L.; YIN, K.; CHURCHMAN, G.J.; LI, Z.; CHEN, T. Pedogenic alteration of illite in subtropical China. **Clay Minerals**, Twickenham, v. 49, p. 391-402, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.3.03>

HARDY, M.; JAMAGNE, M.; ELSASS, F.; ROBERT, M.; CHESNEAU, D. Mineralogical development of the silt fractions of a Podzoluvisol on loess in the Paris Basin (France). **European Journal of Soil Science**, England, v. 50, p. 443-456, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1999.00246.x>

HATAKEYAMA, T.; LIU, Z. **Handbook of thermal analysis**. New York: Wiley, 1998. p. 470.

HELLER-KALLAI, L.; ROZENSON, I. Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 28, p. 355-368, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.0280505>

HILLIER, S.; VELDE, B. Chlorite interstratified with a 7-A° mineral An example from offshore Norway and possible implications for the interpretation of the composition of diagenetic chlorites. **Clay Minerals**, Twickenham, v. 27, p. 475-486, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.1992.027.4.07>

HELVACI, C.; OYMAN, T.; GÜNDOĞAN, I.; SÖZBİLİR, H.; PARLAK, O.; KADIR, S.; GÜVEN, N. Mineralogy and genesis of the Ni–Co lateritic regolith deposit of the Çaldagarea (Manisa, western Anatolia), Turkey. **Canadian Journal Earth Science**, Canada, v. 55, p. 252–271. 2018. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1139/cjes-2017-0184>

HOLMGREN, G.G.S. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. **Soil Science Society of America Proceedings**, United States, v. 31, p. 210-211, 1967. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj1967.03615995003100020020x>

HONG, H.L.; CHURCHMAN, G.J.; GU, Y.S.; YIN, K.; WANG, C.W. Kaolinite-Smectite mixed layer clays in the Jiujiang red soils and their climate significance. **Geoderma**, Amsterdam, v. 173-174, p. 75-83, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.12.006>

HONG, H.L.; CHURCHMAN, G.J.; YIN, K.; LI, R.B.; LI, Z. Randomly interstratified illite-vermiculite from weathering of illite in red earth sediments in Xuancheng, southeastern China. **Geoderma**, Amsterdam, v. 214-215, p. 42-49, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.004>

HONG, H.; FANG, Q.; CHENG, L.; WANG, C.; CHURCHMAN, G.J. Microorganism-induced weathering of clay minerals in a hydromorphic soil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 184, p. 272–288, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.015>

HORVATH, I.; NOVAK, I. Potassium fixation and the charge of the montmorillonite layer. In: BAILEY, S.W. **Proceedings of the International Clay Conference**. Wilmette: Applied Publishers, 1976. p. 157-172.

HUANG, P.M. Feldspars, Olivines, Pyroxenes and Amphiboles. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**, 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 975-1050.

HUBERT, F.; CANER, L.; MEUNIER, A.; FERRAGE, E. Unraveling complex < 2 μm clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modelling on particle-size subfractions: implications for soils pedogenesis and reactivity. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 97, p. 384–398, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2138/am.2012.3900>

HUBERT, F.; CANER, L.; MEUNIER, A.; LANSON, B. Advances in the characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. **European Journal of Soil Science**, England, v. 60, p. 1093–1105, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01194.x>

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. Normas climatológicas do Brasil. Acesso em 20 de junho 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE a); **Manual**

LIM, C.H.; JACKSON, M.L. Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. **Clays and Clays Minerals**, v. 34, p. 346-352, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340316>

LEPSCH, I. F. **19 Lições de pedologia**. São Paulo: Oficina de textos, 2011. 456 p.
 JABOYEDOFF, M.; THELIN, P. New data on low-grade metamorphism in the Briançonnais domain of the Prealps, Western Switzerland, v. 8, p. 577-592, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1127/ejm/8/3/0577>

JABOYEDOFF, M.; COSCA, M.A. Dating incipient metamorphism using Ar-40/Ar-39 geochronology and XRD modeling: a case study from the Swiss Alps. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 135, p. 95-113, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s004100050500>

JACOBSON, A.R.; MCBRIDE, M.B.; BAVEYE, P.; STEENHUIS, T.S. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. **Science of The Total Environment**, Netherlands, v. 345, p. 191-205, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.027>

JACOMINE, P.K.T.; RIBEIRO, M.R.; MONTENEGRO, J.O.; SILVA, A. P.; MELO FILHO, H. F. R. de. **Levantamento exploratório reconhecimento de solos do estado da Paraíba**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1972. p. 683

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis: advanced course**. Madison: University of Wisconsin, 1969. p. 894.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis: advance Course**, 29. ed. Madison, 1975. p. 895.

J AISI, D.P.; EBERL, D.D.; DONG, H.; KIM, J. The formation of illite from nontronite by mesophilic and thermophilic bacterial reaction. **Clays and Clay minerals**, Chantilly, v. 59, p. 21–33, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590105>

KALATHOOR, R.; BOTTERWECK, J.; SCHAFFER, A.; SCHMIDT, B.; SCHWARZBAUER. Degradation of the fungicide metalaxyl and its non-extractable residue formation in soil clay and silt fractions . **Pedosphere**, v. 31, p. 549–559, 2021. Disponível em: [https://10.1016/S1002-0160\(20\)60006-6](https://10.1016/S1002-0160(20)60006-6)

KALINOWSKI, B.E.; SCHWEDA, P. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1–4, room temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, p. 367–385, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00411-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00411-4)

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5 M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 30, p. 401–408, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1982.0300601>

KARATHANASIS, A.D.; HARRIS, W.G. Quantitative thermal analysis of soil materials. In: AMONETTE, J.E., ZELAZNY, L.W. **Quantitative Methods in Soil Mineralogy**. Soil Science Society of America, Madison WI, p. 360–411, 1994.

KIM, J.; DONG, H.; SEABAUGH J.; NEWELL, S.W.; EBERL, D.D. Role of microbes in the smectite-to-illite reaction. **Science**, Washington, v. 303, p. 830–832, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1093245>

KHOMO, L.; HARTSHORN, A.S.; ROGERS, K.H.; CHADWICK, O.A. Impact of rainfall and topography on the distribution of clays and major cations in granitic catenas of southern Africa. **Catena**, v. 87, p. 119–128, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.05.017>

KOGURE, T.; MURAKAMI, T. Direct identification of biotite/ vermiculite layers in hydrobiotite using high-resolution TEM. **Mineralogical Journal**, v. 18, p. 131–137, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.2465/minerj.18.131>

KOTOKY, P.; BEZBARUAH, D.; BARUAH, J.; BORAH, G.C.; SARMA, J.N. Characterization of clay minerals in the Brahmaputra river sediments, Assam, India. **Current Science**, v. 91, p. 1247–1250, 2006.

KOO, T.H.; JANG, Y.; KOGURE, T.; KIM, J.; PARK, B.; SUNWOO, D.; KIM, J. Structural and chemical modification of nontronite associated with microbial Fe(III) reduction: Indicators of “illitization”. **Chemical Geology**, Netherlands, v. 377, p. 87–95, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.005>

LAIRD, D.A.; FENTON, T.E.; SCOTT, A.D. Layer charge of smectites in the Argialboll-Argiaquoll sequence. **Soil Science Society of America Journal**, United States, v. 52, p. 463–467, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj1988.03615995005200020029x>

LIMA, G.K. **Pedogênese de Vertissolos em ambientes de formação contrastantes**. 2018. 113 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Solos e Nutrição de plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, São Paulo, 2018.

LIU, J.; WANG, Z.; HU, F.; XU, C.; MA, R.; ZHAO, S. Soil organic matter and silt contents determine soil particle surface electrochemical properties across a long-term natural restoration grassland. **Catena**, Netherlands, v. 190, p. 104526, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104526>

LIMA, A.P.B.; INDA, A.V.; ZINN, Y.L.; NASCIMENTO, P.C. Weathering sequence of soils along a basalt-sandstone toposequence in the Brazilian Cerrado. **Geoderma** .v. 394, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115009>

LIU, D.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, H. Smectite reduction by *Shewanella* species as facilitated by cystine and cysteine. **Geomicrobiology Journal**, Philadelphia, v. 31, p. 53–63. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01490451.2013.806609>

LIU, D.; DONG, H.; WANG, H.; ZHAO, L. Low-temperature feldspar and illite formation through bioreduction of Fe(III)- bearing smectite by an alkaliphilic bacterium. **Chemical Geology**, Netherlands, v. 406, p. 25–33, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.04.019>

MACKENZIE R.C. **SCIFAX DTA Data Index**. London: Cleaver-Hume Press, 1962
MACKENZIE, R.C. **The differential thermal analysis of clays**. London: Oxford Press; Mineralogical Society, 1957. p. 456.

MACKENZIE, R.C.; MITCHELL, B.D. Differential thermal analysis: a review. *Analyst* 87, v. 1035, p. 420–434, 1962.

MACKENZIE R.C. Simple phyllosilicates based on gibbsite- and brucite-like sheets. In: Mackenzie, R.C. *Differential Thermal Analysis*. New York: Academic Press, 1970. p. 504–511.

MACKENZIE, R.C. Mitchell, B.D. Soil. In: Mackenzie, R.C. **Differential Thermal Analysis**. New York: Academic Press, 1972. p. 267–297.

MACKINTOSH, E.E. & LEWIS, D.G. Displacement of potassium from micas by dodecylammonium chloride. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 9., Adelaide, 1968, Transactions. Adelaide, 1968. v. 4. p. 695-703.

MADEJOVÁ, J.; KECKES, J.; PÁLKOVÁ, H.; KOMADEL, P. Identification of components in smectite/kaolinite mixtures. **Clay Minerals**, London, v. 37, p. 377-388, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/0009855023720042>

MAES, E.; VIELVOYE, L.; STONE, W.; DELVAUX, B. Fixation of radiocaesium traces in a weathering sequence mica → vermiculite → hydroxy interlayered vermiculite. **European Journal Soil Science**. v. 50, p. 107-115, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.1999.00223.x>

MANOHARAN, C.; SUTHARSAN, P.; DHANAPANDIAN, S.; VENKATACHALAPATHY, R. Spectroscopic and thermal analysis of red clay for industrial applications from Tamilnadu, India . **Journal of Molecular Structure**. v. 1027, p. 99–103, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.05.079>

- MARESCHAL, L.; TURPAULT, M. P.; RANGER, J. Effect of granite crystal grain size on soil properties and pedogenic processes along a lithosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v. 249, p. 12-20, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.02.009>
- MARGENOT, A.J.; CALDERÒN, F.J.; MUKOME, F.N.D.; PARIKH, S.J. IR Spectroscopy, Soil Analysis Applications. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. p. 448-454, 2017. Disponível em : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12170-5>
- MARIA, L.; LOAYZA, C.; CABREJOS, J.A.B.; SANTILLÁN, M.E.M. Mineralogy of the clay fraction of soils from the moray cusco archaeological site: a study by energy dispersive X-ray fluorescence, X-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy. **Hyperfine Interactions**. v. 203, p. 133–141. 2011. Disponível em: <http://10.1007/s10751-011-0375-8>
- MASSARO, M.; CASIELLO, M.; D'ACCOLTI, L.; LAZZARA, G.; NACCI, A.; NICOTRA, G.; NOTO, R.; PETTIGNANO, A.; SPINELLA, C.; RIELA, S. One-pot synthesis of ZnO nanoparticles supported on halloysite nanotubes for catalytic applications. **Applied Clay Science**. V-189. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105527>
- MCKEAGUE, J.A.; DAY, J.H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal Science**, v. 46, p. 13-22, 1966. <https://doi.org/10.4141/cjss66-003>
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clay and clay minerals**, v. 7, p. 317-327, 1960. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>
- MELO, V.F.; WYPPYCH, F. Caulinita e Haloisita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo parte I - conceitos básicos**. Viçosa: SBCS, 2009. p. 428-497.
- MIZOTA, C.; LONGSTAFFE, F.J. Detrital origin for smectite in soils and sediments from the coastal plain of Ariake Bay, northern Kyushu, Japan. **Geoderma**, Amsterdam, v. 73, p. 125-130, 1996. Disponível em : [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(96\)00049-3](https://doi.org/10.1016/0016-7061(96)00049-3)
- MOORE, D. M. ; REYNOLDS, R. C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. New York: Oxford University Press, 1997. p. 400.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals**. Oxford: Oxford University Press, 1989. p. 332.
- MOORE, D.M.; REYNOLDS, R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**, 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. p. 378.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**, 2 ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. p. 396.
- MOTA, F.O.B.; OLIVEIRA, J.B.; GEBHARDT, H. Mineralogia de um Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico e de um Planossolo Háptico eutrófico solódico numa topossequência de gnaiss no sertão central do Ceará. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 607-618, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000300005>

NEVES, L.V.M.W; FRACETTO, F.J.C; FRACETTO, G.G.M; ARAUJO FILHO, J.C; ARAUJO, J.K.S; SANTOS, J.C.B; JUNIOR, J.P.M; JUNIOR, V.S.S. Microbial abundance and C and N stocks in tropical degraded Planosols from semiarid northeastern Brazil. **Catena**, Netherlands, v.196, p.1-9, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104931>

NMIRI, A.; HAMDY, N.; DUC, M.; SRASRA, E. Synthesis and characterization of kaolinite-based geopolymer: alkaline activation effect on calcined kaolinitic clay at different temperatures. **Journal Mater Environment Science**, Morocco, v.8, p. 276–290, 2017.

NORTON, L.D.; MAMEDOV, A.I.; HUANG, C.; LEVY, G.J. Soil aggregate stability as affected by long-term tillage and clay mineralogy. **Advances in Geocology**, v.38, p. 423–429, 2006.

OLIVEIRA, J.B. **Pedologia Aplicada**. 4 ed. Piracicaba: FEALQ, 2011. 592 p.
OLIVEIRA, D.P.; SARTOR, L.R.; SOUZA JÚNIOR, V.S.; CORRÊA, M.M.; ROMERO, R.E.; ANDRADE, G.R.P.; FERREIRA, T.O. Weathering and clay formation in semi-arid calcareous soils from Northeastern Brazil. **Catena**. v.162, p. 325–332, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.10.030>

OLIVEIRA, L.B.; FONTES, M.P.F.; RIBEIRO, M.R.; KER, J.C. Micromorfologia e gênese de Luvisolos e Planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas no semiárido brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2407-2423, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000600019>

OLIVEIRA, L.B.; RIBEIRO, M.R.; FERRAZ, F.B.; JACOMINE, P. K.T. Classificação de solos planossólicos do Sertão do Araripe (PE). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 685-693, 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832003000400013>

OLSON, C.G.; THOMPSON, M.L. & WILSON, M.A. Phyllosilicates. In: SUMNER, M.E. **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. 77-123.

OWLIAIE, H. R.; ABTAHI, A.; HECK, R.J. Pedogenesis and clay mineralogical investigation of soils formed on gypsiferous and calcareous materials, on a transect, southwestern Iran. **Geoderma**, Amsterdam, v. 134, p. 62–81, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.08.015>

PARAHYBA, R. B.V.; SANTOS, M. C.; NETO, F. C. R. & JACOMINE; P. K. T. Pedogênese de Planossolos em topossequência do Agreste pernambucano. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v.34, p.1991-2000, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832003000400013>

PEREIRA, M.G.; SILVA, R.C.; PINHEIRO JUNIOR, C.R.; OLIVEIRA, F.S.; SILVA NETO, E.C.; FONTANA, A.; PACHECO, A.A.; PEDRON, F.A. Soil genesis on the soft slopes of ancient coastal plains, southeastern Brazil. **Catena**, v. 210, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105894>

PERETYAZHKO, T.S.; NILES, P.B.; SUTTER, B.; MORRIS, R.V.; AGRESTI, D.G.; LE, L.; MING, D.W. Smectite formation in the presence of sulfuric acid: Implications for acidic smectite formation on early Mars. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.220, p.248–260, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.004>

PETIT, S.; RIGHI, D.; MADEJOVÁ, J. Infrared spectroscopy of NH₄⁺-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.34, 22-30, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.007>

PETIT, S.; BARON, F.; DECARREAU, A. Synthesis of nontronite and other Fe-rich smectites: a critical review. **Clay Minerals**, v.52, p.469–483, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.2017.052.4.05>

PIZARRO, C.; ESCUDEY, M.; GACITUA, M.; FABRIS, J.D. Iron-bearing minerals from soils developing on volcanic materials from southern Chile. Mineralogical characterization supported by Mössbauer spectroscopy. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v.17, p. 341-365, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.4067/S0718-95162017005000026>

PLANTE, A.F.; FERNÁNDEZ, J.M.; LEIFELD, J. Application of thermal analysis techniques in soil science. **Geoderma**, v.153, p.1–10, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.08.016>

PLEVOVA, E.; VACULIKOVA, L.; VALOVICOVA, V. Thermal analysis and FT-IR spectroscopy of synthetic clay mineral mixtures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.148, p. 507-518, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09527-9>

PUTZOLU, F.; ABAD, I.; BALASSONE, G.; BONI, M.; CAPPELLETTI, P.; GRAZIANO, S.F.; MACZURAD, M.; MONDILLO, N.; NAJORKA, J.; SANTORO, L. Parent rock and climatic evolution control on the genesis of Ni-bearing clays in Ni-Co laterites: New inferences from the Wingellina deposit (Western Australia). **Ore Geology Reviews**, v.120, p. 2020. Disponível em : <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103431>

QUÉNARD, L.; SAMOUËLIAN, A.; LAROCHE, B.; CORNU, S. Lessivage as a major process of soil formation: a revisitation of existing data. **Geoderma**, v.167-168, p.135–147, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.07.031>

REICHERT, J.M.; NORTON, L.D.; FAVARETTO, N.; HUANG, C.; BLUME, E. Aggregate stability, and interrill erodibility of soils varying in clay mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, United States, v. 73, p. 1369-1377, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2007.0067>

RENAC, C.; MEUNIER, A. Reconstruction of palaeothermal conditions in a passive margin using illite- smectite mixed-layer series (Ba1 Scientific Deep Drill-Hole, Ardeche, France). **Clay Minerals**, v. 30, p. 107-118, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.1995.030.2.03>

REYNOLDS, R.C. JR. **NEWMOD, a computer program for the calculation of the basal diffraction intensities of mixed-layered clay mineral**. Hanover: R.C. Reynolds, 1985.

REYNOLDS, R.C. JR.; REYNOLDS, R.C. III. **NEWMOD II, a computer program for the calculation of the basal diffraction intensities of mixed-layered clay mineral**. Hanover: R.C. Reynolds, 1996.

RUSSEL; J.D.; FRASER, A.R. Infrared methods. In: WILSON, M.J. **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. London: Chapman & Hall, 1996. p. 13-67.

RYAN, P.C.; HUERTAS, F.J. The temporal evolution of pedogenic Fe-smectite to fe-kaolinite via interstratified kaolin-smectite in a moist tropical soil chronosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v. 151-1, p. 1-15, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.010>

RYAN, P.C.; HUERTAS, F.J.; HOBBS, F.W.C.; PINCUS, L.N. KAOLINITE AND HALLOYSITE DERIVED FROM SEQUENTIAL TRANSFORMATION OF PEDOGENIC SMECTITE AND KAOLINITE-SMECTITE IN A 120 ka TROPICAL SOIL CHRONOSEQUENCE. **Clays and Clay Minerals**. v. 64, p. 639–667, 2016. Disponível em: <http://doi.org/10.1346/CCMN.2016.064030>

SÁ, E.S.S.C.G. Caracterização de solos e pedogênese em lagoa temporária no semiárido brasileiro. 2018. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife, Pernambuco.

SANTOS, J. C. B.; SOUZA-JÚNIOR, V.S.; CORRÊA, M.M.; RIBEIRO, M.R; ALMEIDA, M.C.; BORGES, L.E.P. Caracterização de neossolos regolíticos da região semiárida do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 36, p. 683-696, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832012000300001>

SANTOS, J.C.B., LE PERA, E., JÚNIOR SOUZA, V.S., CORRÊA, M.M., AZEVEDO, A.C. Gneiss saprolite weathering and soil genesis along an east-west regolith sequence (NE Brazil). **Catena**. v. 150, p. 279–290, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.11.031>

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C.; SHIMIZU, S. H. **Manual de descrição e coleta de solos no campo**. 6. ed. Viçosa. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. 100p.

SAMPAIO, E.V.S.B., 1995. Overview of the Brazilian caatinga. Páginas. In: Bullock, S.H., Mooney, H.A., Medina, E. (Eds.), **Seasonally Dry Tropical Forests**. Cambridge, New York, p. 35e 63, 1995.

SCHAETZL, R.J.; THOMPSON, M.L. Soil genesis and profile differentiation. In: Schaetzl, R.J.; Thompson, M.L. (Eds.), **Soils: Genesis and Geomorphology**, seconded. Cambridge University Press, Cambridge, 2015, p. 321–442.

SMYKATZ-KLOSS, W. Application of differential thermal analysis in mineralogy. **Journal of Thermal Analysis**, v. 23, p. 15–44, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01908484>

SHAH, K.J.; PAN, S.Y.; SHUKLA, A.D.; SHAH, D.O.; CHIANG, P.C. Mechanism of organic pollutants sorption from aqueous solution by cationic tunable organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science, San Diego*, v. 529, p. 90-99, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.094>

SHERMAN, G.D.; IKAWA, H.; UEHARA, G.; OKAZAKI, E. Types of Occurrence of Nontronite and Nontronite-like Minerals in Soils. ***Pacific Science***, v. 16, p. 57-62, 1962.

SIMONSON, M.; HILLIER, S.; ÖBORN, I. Changes in clay minerals and potassium fixation capacity as a result of release and fixation of potassium in long-term field experiments. ***Geoderma***, Amsterdam, v. 151, p. 109–120, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.018>

SILVA, A.C.; BISPO, F.H.A.; DE SOUZA, S.; ARDISSON, J.D.; VIANA, A.J.S.; PEREIRA, M.C.; COSTA, F.R.; MURAD, E.; FABRIS, J. D. Iron mineralogy of a grey Oxisol from the Jequitinhonha River Basin, Minas Gerais, Brazil. ***Clay Minerals***, Twickenham, v. 48, p. 713–723, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.5.04>

SINGHA, M.; SINGH, L. Vibrational spectroscopic study of muscovite and biotite layered phyllosilicates. ***Indian Journal of Pure and Applied Physics***, v. 54, p. 116–122, 2016.

SINGH, B; GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from clays by 5 M NaOH: the complete removal of sodalite and kaolin. *Clays Minerals*, Twickenham, v. 26, p. 463-472, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.1991.026.4.02>

SIX, J.; ELLIOTT, E.T.; PAUSTIAN, K. Soil structure and soil organic matter: II. A normalized stability index and the effect of mineralogy. ***Soil Science Society of America Journal***, United States, v. 64, p. 1042–1049, 2000. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2000.6431042x>

SKIBA, M. Clay mineral formation during podzolization in an Alpine environment of the Tatra Mountains, Poland. ***Clays Clay Miner.*** v. 55, p. 618–634, 2007. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550609>.

SOUSA, J.E.S.; SANTOS, J.C.B.; CORREA, M.M.; NASCIMENTO, A.F.; SCHULZE, S.M.B.B.; FERREIRA, T.O.; ARAUJO FILHO, J.C.; SOUZA JUNIOR, V.S. Mineralogy and genesis of Planosols under a semi-arid climate, Borborema Plateau, NE Brazil. ***Catena***, Netherlands, v. 184, p. 1-10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104260>

SOUSA, M.G.; ARAUJO, J.K.S.; FERREIRA, T.O.; ANDRADE, G.R.P.; ARAÚJO-FILHO, J.C.; FRACETTO, G.G.M.; SANTOS, J.C.B.; FRACETTO, F.J.C.; LIMA, G.K.; SOUZA JUNIOR, V.S. Long-term effects of irrigated agriculture on Luvisol pedogenesis in semi-arid region, northeastern Brazil. ***Catena***, v. 206, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105529>

SOUZA-JÚNIOR, V.S; VIDAL-TORRADO, P.; GARCIA-GONZÁLEZ, M.T.; MACÍAS, F.; OTERO, X.L. Smectite in mangrove soils of the State of São Paulo, Brazil. ***Scientia Agrícola***, Piracicaba, v. 67, p. 47-52, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162010000100007>

SOUZA, R.V.C.C.; RIBEIRO, M.R.; SOUZA-JÚNIOR, V.S.; CORRÊA, M.M.; ALMEIDA, M.C.; CAMPOS, M.C.C.; RIBEIRO FILHO, M.R.; SCHULZE, S.M.B.B. Caracterização de solos em uma topoclimossequência no maciço de triunfo - sertão de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 1259-1270, 2010.

SPARKS, D. **Environmental Soil Chemistry**, second ed. New York: Academic Press, 2003.
ŠRODONĚ, J. Synthesis of mixed-layer kaolinite/smectite. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 26, p. 419–424, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/ccmn.1980.0280603>

SRUTHI, P.L.; REDDY, P.H.P. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays. **Applied Clay Science**, v. 183, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105353>

SUDO T.; YOTSUMOTO H. The formation of halloysite tubes from spherulitic halloysite. **Clays Clay Minerals**, v. 25, p. 155-159, 1977. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250213>

TAMURA, K.; KOGURE, T.; WATANABE, Y.; NAGAI, C.; YAMADA, H. Uptake of cesium and strontium ions by artificially altered phlogopite. **Environment Science Technology**, v. 48, p. 5808-5815, 2014.

TAN, K.H.; HAJEK, B.F.; Barshad, I. Thermal analysis techniques. In: Klute, A. (Ed.), **Methods of Soil Analysis, Part I. Physical and Mineralogical Methods**. Agronomy Monograph, vol. 9. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 151–183. 1986

TASHIRO, Y.; ATSUSHI, N.; WAGAI, R.; YANAI, J.; KOSAKI, T. Inhibition of radiocesium adsorption on 2:1 clay minerals under acidic environment: effect of organic matter vs. hydroxyl aluminum polymer. **Geoderma**, Amsterdam, v. 319, p. 52–60, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.039>

TAYLOR, G.; EGGLETON, R. A. **Regolith geology and geomorphology**. EUA: John Wiley & Sons, 2001. p. 374.

THOMPSON, M.L.; UKRAINCZYK, L., Micas. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G., eds. **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p. 431-466.

TIPPER, E. T.; GALY, A.; BICKLE, M. J. Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle. **Earth Planetary Science Letters**, Netherlands, v. 247, p. 267–279, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.04.033>

TISDALL, J.M.; OADES, J.M. Organic matter and water-stable aggregates in soils. **Journal of Soil Science**, England, v. 62, p. 141-163, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1982.tb01755.x>

UNITED STATES SALINITY LABORATORY. **Diagnosis and improvement of saline and alkali soils**. Washington DC: US Department of Agriculture, 1954. p. 160.

VAN BREEMEN, N.; BUURMAN, P. **The formation of hydromorphic soils**. In: Van Breemen, N., Buurman, P. (Eds.), *Soil Formation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002, p. 159–192.

VAN DER PLUIJM, B.A.; LEE, J.H.; PEACOR, D.R. Analytical electron microscopy and the problem of potassium diffusion. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 36, p. 498–504, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1988.0360603>

VANEK, A.; KOMÁREK, M.; CHRASTNÝ, V.; BEČKA, D.; MIHALJEVIČ, O.; ŠEBEK, G.; PANUŠKOVÁ, Z.; SCHUSTEROVÁ. Thallium uptake by white mustard (*Sinapis alba* L.) grown on moderately contaminated soils-Agro-environmental implications. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 182, p. 303–308, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.030>

VAN OORT, F.; THIRY, M.; FOY, E.; FUJISAKI, K.; DELARUE, G.; DAIRON, R.; JONGMANS, T. Impacts of one century of wastewater discharge on soil transformation through ferrollysis and related metal pollutant distributions. **Science Total Environment**, v. 590–591, p. 1–13, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.054>

VAN RANST, E.; DUMON, M.; TOLOSSA, A.R.; CORNELIS, J.T.; STOOPS, G.; VANDENBERGHE, R.E.; DECKERS, J. Revisiting ferrollysis processes in the formation of Planosols for rationalizing the soils with stagnic properties in WRB. **Geoderma**, v. 163, p. 265–274, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.05.002>

VELDE, B.; MEUNIER, A. **The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks**. Berlin: Springer-Verlag, 2008.

VELDE, B.; PECK, T. Clay minerals changes in the Morrow experimental plots, University of Illinois. **Clays Clay Mineral.**, v. 50, p. 364–370, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/000986002760833738>

VEERASINGAM, S.; VENKATACHALAPATHY, R.; RAMKUMAR, T. Distribution of clay minerals in marine sediments off Chennai, Bay of Bengal, India: indicators of sediment sources and transport processes. **International Journal of Sediment Research**, v. 29, p. 11–23, 2014. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1001-6279\(14\)60018-4](https://doi.org/10.1016/S1001-6279(14)60018-4)

VIENNET, J.C.; HUBERT, F.; FERRAGE, E.; TERTRE, E.; LEGOUT, E.; TURPAULT, M.P. Investigation of clay mineralogy in a temperate acidic soil using X-ray diffraction profile modeling: beyond the HIS and HIV description. **Geoderma**, Amsterdam, v. 241–242, p. 75–86, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.004>

VIGIER, N.; DECARREAU, A.; MILLOT, R.; CARIGNAN, J.; PETIT, S.; FRANCE-LANORD, C. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Kidlington, v. 72, p. 780–792, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.011>

VORHIES, J.S.; GAINES, R.R. Microbial dissolution of clay minerals as a source of iron and silica in marine sediments. **Nature geoscience**, New York, v. 2, p. 221–225, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ngeo441>

WADA S.I.; MIZOTA C. Iron-rich halloysite with crumpled lamellar morphology from Hokkaido, Japan. **Clays Clay Minerals**, v. 30, p. 315-317, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1982.0300411>

WAROSZEWSKI, J.; EGLI, M.; KABALA, C.; KIERCZAK, J.; BRANDOVA, D. Mass fluxes and clay mineral formation in soils developed on slope deposits of the Kowarski Grzbiet (Karkonosze Mountains, Czech Republic/Poland). **Geoderma**, Amsterdam, v. 264, p. 363–378, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.08.044>

WEI, Y., YUAN, P., LIU, D., LOSIC, D., TAN, D., CHEN, F., LIU, H., ZHOU, J., DU, P., SONG, Y. Activation of natural halloysite nanotubes by introducing lanthanum oxycarbonate nanoparticles via co-calcination for outstanding phosphate removal. **Chemical Communications**, v. 55, p. 2110-2113, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C8CC10314C>

WHNEY, B.L.S. **Interstratification in Layer Silicates**. In: DIXON, J.B & WEED, S.B. Minerals in soil environments. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. P. 789-828.

WILDING, L.P; TESSIER, D. Genesis of Vertisols shrink-swell phenomena. In WILDING, L.P.; PUENTES, R. **Vertisols, their distribution, properties, classification and management**. 1988. p.55-81.

WILSON, M.J. **Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods**. London: Chapman & Hall, 1994. p. 367.

WILSON, P.N.; PARRY, W.T.; NASH, W.P. Characterization of hydrothermal tobelitic veins from black shale, Oquirrh Mountains, Utah. **Clays and Clay Minerals**, v. 40, p. 405-420, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400405>

WU, S.; QIANG, Q.; FAN, X.; ZHAO, P.; LIU, P.; LI, J.; LIANG, W. Exploring the relationship between Th(IV) adsorption and the structure alteration of phlogopite. **Applied Clay Science**, v. 152, p. 295-302, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.026>

YENIYOL, M. Characterization of a Mg-rich and low-charge saponite from the Neogene lacustrine basin of Eskisehir, Turkey. **Clay Minerals**, v. 42, p. 541-548, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1180/claymin.2007.042.4.10>

YIN, K.; HONG, H.; CHURCHMAN, G.J.; ;LI, R.; LI, Z.; WANG, C.; HAN, W. Hydroxy-interlayered vermiculite genesis in Jiujiang late Pleistocene red earth sediments and significance to climate. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 20-27, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.017>

YIN, K.; HONG, H.; PAN, Y.; LIU, Z. Mineralogy and genesis of mixed-layer illite-vermiculite in the homogeneous red soil and the net-like red soil of Xuancheng, China. **Applied Ecology and Environmental Research**, v. 15, p. 675-686, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1503_675686

YUAN, P.; SOUTHON, P.D.; LIU, Z.; GREEN, M.E.R.; HOOK, J.M.; ANTILL, S.J.; KEPERT, C.J. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with gamma-aminopropyltriethoxysilane. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 15742–15751, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp805657t>

ZAUNBRECHER, L.K.; CYGAN, R.T.; ELLIOTT, W.C. Molecular models of cesium and rubidium adsorption on weathered micaceous minerals. **Journal Physical Chemistry**, v. 119, p. 5691-5700, 2015. Disponível em: <https://doi.org/>

ZHANG G.; DONG, H.; KIM, J.; EBERL, D.D. Microbial reduction of structural Fe(III) in nontronite by a thermophilic bacterium and its role in promoting the smectite to illite reaction. **American Mineralogist**, Chantilly, v.92, p.1411–1419, 2007a. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/am.2007.2498>

ZHANG, G.; KIM, J.; DONG, H.; SOMMER, A. J. (2007b) Microbial effects in promoting the smectite to illite reaction: Role of organic matter intercalated in the interlayer. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 92, p.1401–1410, 2007b. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/am.2007.2331>

ZVIAGINA, B.B.; DRITS, V.A.; DORZHIEVA, O.V. Distinguishing features and identification criteria for K-dioctahedral 1M micas (Illite-aluminoceladonite and illite-glaucanite-celadonite series) from middle-infrared spectroscopy data. **Minerals**, v. 10, p. 153, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min10020153>