

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**

**ARTUR HENRIQUE NASCIMENTO DA SILVA**

**MINERALOGIA DE LUVISSOLOS FORMADOS DE ANFIBOLITO, NA  
REGIÃO SEMIÁRIDA DO BRASIL**

**RECIFE**

**2022**

Artur Henrique Nascimento da Silva  
Bacharel em Agronomia

**Mineralogia de Luvisolos formados de anfibolito, na região semiárida do Brasil**

Dissertação 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 Mestre em Ciência do Solo.

Orientador:

Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior

Coorientadores:

Dra. Sheila Aparecida Correia Furquim

Dr. Gabriel Ramatis Pugliese de Andrade

Dr. Marcelo Métri Corrêa

**Recife**  
**2022**

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)

---

D111m DA SILVA, Artur Henrique Nascimento  
Mineralogia de Luvissoles formados de anfíbolito, na região semiárida do Brasil / Artur Henrique Nascimento DA SILVA. - 2022.  
81 f.

Orientador: Valdomiro Severino de Souza Junior.  
Coorientador: Gabriel Ramatis Pugliese de Andrade.  
Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, 2022.

1. Filossilicatos. 2. Alteração Mineral. 3. Interestratificados. 4. Modelagem. 5. Óxidos de Ferro. I. Junior, Valdomiro Severino de Souza, orient. II. Andrade, Gabriel Ramatis Pugliese de, coorient. III. Título

CDD 631.4

---

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.

ARTUR HENRIQUE NASCIMENTO DA SILVA

**Mineralogia de Luvissoles formados de anfíbolito, na região semiárida do Brasil**

Dissertação 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 Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em 23 de março 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

---

Prof. Dr. Gabriel Ramatis Pugliese Andrade  
Universidade Estadual do Norte Fluminense

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo da UFRPE e ao grupo de Gênese e Mineralogia do Solo pela oportunidade de realizar um curso de Mestrado e por toda minha formação acadêmica desde os anos de iniciação científica durante a graduação.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Pernambuco, pelo financiamento da bolsa de estudo durante os dois anos de curso (IBPG-1414-5.01/19).

Ao meu grande amigo e orientador, Valdomiro Severino de Souza Júnior, por todo apoio, confiança e momentos compartilhados durante a minha formação como pesquisador, e especialmente durante os meses de pandemia que foi onde nosso vínculo ficou ainda mais forte.

À minha coorientadora, Sheila Aparecida Correia Furquim, por todos os conselhos e apoio durante o período de desenvolvimento do projeto de pesquisa.

Ao coorientador, Gabriel Ramatis Pugliese Andrade, pela confiança e dedicação durante os ensinamentos teóricos, e pelo auxílio durante a etapa de interpretação de resultados.

Ao professor Marcelo Métri Correa por todo auxílio e prestatividade durante as análises no laboratório da Universidade Federal do Agreste de Pernambuco (UFAPE).

Aos técnicos Pedro Gabriel (UFRPE) e Camila Barros (UFAPE) pelo auxílio durante as análises e uso de equipamentos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo por todos os ensinamentos, Jean Santos, Edivan Souza, Maria Betânia Freire, Mateus Rosas Ribeiro Filho, Mário Lira, Giselle Fracetto.

Aos meus queridos amigos que me acompanham e apoiam, Joelle Santos, Gabriel Dias, Margarida Pereira, Ana Rute, Luiza Maria, Luiz Otávio e Jonathan Freitas.

Aos integrantes do grupo de pesquisa de gênese e mineralogia do solo, Rayanna Jacques, Marlon Ribas, Isamor Gomes, Ygor Jacques, Laercio Neves, Priscila Lira e Beatriz Torres, especialmente a Juliet que sempre esteve solícita para quaisquer dúvidas e desabafos e a Marilya, Nara e Jane que fizeram parte grupo que trabalhou junto e comemorou cada vacina durante a pandemia.

Aos meus pais André Barbosa da Silva e Maria das Graças do Nascimento e a minha irmã Ana Clara, que mesmo pouco conhecendo do meu trabalho sempre me deram apoio e base para que fosse possível atingir meus sonhos.

Em especial e com muito amor a Jeniffer por todo carinho e companheirismo nesse período de minha vida.

## **Mineralogia de Luvisolos formados de anfibolito, na região semiárida do Brasil**

### **RESUMO**

Rochas e sedimentos expostos na superfície terrestre estão sujeitos a condições que promovem as reações de intemperismo. Dentre os fatores que controlam estas reações, o clima, através da precipitação, é o principal catalisador das reações. A alteração das rochas tem como um de seus principais produtos as argilas: partículas ( $< 2 \mu\text{m}$ ) de minerais que exercem um papel fundamental na dinâmica dos solos, e que apresentam grande variabilidade composicional, conforme o seu ambiente de formação. Solos de regiões áridas e semiáridas de forma geral apresentam argilas com mineralogia complexa, que abrangem desde minerais primários herdados do material de origem a minerais secundários formados durante a pedogênese. A formação e transformação de minerais em solos é bem caracterizada e discutida em diferentes ambientes terrestres, entretanto poucos trabalhos descrevem esses processos e suas fases minerais em climas semiáridos no Brasil. Sendo assim este trabalho se propôs a caracterizar as fases minerais das argilas e identificar seus principais processos de formação em dois Luvisolos formados a partir do intemperismo de anfibolitos no semiárido sob duas condições de precipitação (mais seco e mais chuvoso). Foram utilizadas diferentes técnicas de interpretação e análise de difração de raios-x (DRX, incluindo Modelagem de padrões orientados, análises dos padrões não orientados na região dos planos 060), análises termogravimétricas, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), e extrações químicas seletivas. Os resultados apontam a presença de hornblenda, biotita e minerais do grupo do feldspato; os filossilicatos são compostos principalmente por fases interestratificadas de caulinita-esmectita em transformação, tendo uma maior proporção de camadas esmectíticas no ambiente mais seco e de caulinita no ambiente mais úmido. Ambos os solos apresentaram hematita e goethita, com maiores relações Hm/Gt no ambiente mais úmido.

Palavras-chave: Filossilicatos. Minerais interestratificados. Alteração de rochas. Transformação mineral. Óxi-hidróxidos de ferro. Substituição isomórfica.

## **Mineralogy of Luvisols formed from amphibolite, in the semiarid region of Brazil**

### **ABSTRACT**

Rocks and sediments exposed on the earth's surface are subject to conditions that promote weathering reactions, among the factors that control these reactions, the climate is the main catalyst of the reactions, mainly through precipitation. The rock alteration has clays as one of its main products; clays are particles ( $< 2 \mu\text{m}$ ) of minerals that play a fundamental role in soil dynamics, they present a wide variety of species that differ according to their formation environment. Arid and semi-arid soils generally have clays with complex mineralogy, the mineral species vary from primary minerals inherited from the source material to secondary minerals formed during pedogenesis. The reactions formation and transformation of clay in soils is discussed in different environments, however few studies describe these processes and their resulting mineral phases in semi-arid climates. This work aimed to characterize the mineral phases of clays and identify their main formation processes in two Luvisols formed from the weathering of crystalline rocks (amphibolites) in the semi-arid region under two precipitation conditions (drier and wetter). Different x-ray diffraction techniques XRD were used (Modeling of oriented patterns, analysis of non-oriented patterns in the region of the 060 planes), thermogravimetric analyses, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and selective chemical extractions. The results showed the presence of mineral phases formed mainly from the weathering of hornblendes, biotites and feldspars; phyllosilicates are mainly composed of interstratified kaolinite-smectite phases in transformation, having a higher layer proportion of smectites in the drier environment and kaolinites in the wetter environment; both soils presented oxy-hydroxides phases composed of hematite and goethite, with higher Hm/Gt ratios in the wetter environment.

**Keywords:** Phyllosilicates. Interstratified minerals. Rock alteration. Mineral transformation. Iron oxyhydroxides. Isomorphic substitution.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Distribuição de Luvisolos no Brasil .....	17
<b>Figura 2</b> - Distribuição de Luvisolos em Pernambuco .....	18
<b>Figura 3</b> - Pontos de Coleta sobre Climatologia do estado de Pernambuco.....	23
<b>Figura 4</b> - Área de coleta do Perfil 2 (Mais Úmido) em Afogados da Ingazeira – PE.....	24
<b>Figura 5</b> - Área de coleta do Perfil 1 (Mais Seco) no município de Itacuruba – PE.....	25
<b>Figura 6</b> - Fotomicrografias do Saprolito Cr do Perfil 1 – Mais Seco.....	31
<b>Figura 7</b> - Fotomicrografias do Saprolito Cr do Perfil 2 – Mais Úmido.....	32
<b>Figura 8</b> - Difratoformas das Frações Areia dos Perfis.....	33
<b>Figura 9</b> - Difratoformas da Fração Silte dos Perfis.....	34
<b>Figura 10</b> - Difratoformas Orientados da Fração Silte do Perfil 1.....	34
<b>Figura 11</b> – Difratoformas Orientados da Fração Silte do Perfil 2.....	34
<b>Figura 12</b> - Difratoformas não-orientados da Fração Argila dos Perfis.....	35
<b>Figura 13</b> - Difratoformas não-orientados dos planos 060 da Fração Argila dos Perfis.....	36
<b>Figura 14</b> - Difratoformas orientados das lâminas do Perfil 1.....	37
<b>Figura 15</b> - Difratoformas orientados dos planos do Perfil 2.....	38
<b>Figura 16</b> - Modelagem dos difratogramas das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 1.....	40
<b>Figura 17</b> - Modelagem dos difratogramas das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 2.....	41
<b>Figura 18</b> - Difratoformas da Fração Argila após concentração dos óxi-hidróxidos de ferro ..	45
<b>Figura 19</b> - Correlação entre os teores de ferro e índice de avermelhamento do solo.....	46
<b>Figura 20</b> - Curva de DTG e picos de perda de massa da fração argila total do Perfil 1.....	47
<b>Figura 21</b> - Curva de DTG e picos de perda de massa da fração argila total do Perfil 2.....	47
<b>Figura 22</b> - Curva de DTG e picos de perda de massa da fração argila fina do Perfil 1.....	48
<b>Figura 23</b> - Curva de DTG e picos de perda de massa da fração argila fina do Perfil 2.....	48
<b>Figura 24</b> - Espectros de FTIR da argila total do Perfil 1.....	50
<b>Figura 25</b> - Espectros de FTIR da argila fina do Perfil 1.....	50
<b>Figura 26</b> - Espectros de FTIR da argila total do Perfil 2.....	51
<b>Figura 27</b> - Espectros de FTIR da argila fina do Perfil 2.....	51
<b>Figura 28</b> - Espectros de FTIR das amostras de concentrado de óxi-hidróxidos de Fe.....	52
<b>Figura 29</b> - Espectros de FTIR das frações argila total e fina dos horizontes A de ambos os perfis.....	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Localização dos perfis e parâmetros climáticos.....	22
<b>Tabela 2</b> - Classificação dos Solos segundo SIBICS E WRB.....	24
<b>Tabela 3</b> - Atributos Químicos Físicos e Morfológicos.....	25
<b>Tabela 4</b> - Dados das modelagens das amostras da fração argila total e fina do Perfil 1.....	42
<b>Tabela 5</b> - Dados das modelagens das amostras da fração argila total e fina do Perfil 2.....	43
<b>Tabela 6</b> - Características cristalográficas dos óxi-hidróxidos de ferro.....	44
<b>Tabela 7</b> - Extrações seletivas de ferro.....	46
<b>Tabela 8</b> - Semiquantificação elementar da fração argila total dos perfis.....	46
<b>Tabela 9</b> - Teores em % de Água de hidratação e Água estrutural na argila total e fina.....	49
<b>Tabela 10</b> - Teores em % de camadas cauliniticas e camadas esmectíticas ambos os perfis.....	57

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD	Análise térmica diferencial
Bi	Biotita
COX	Concentrado de óxi-hidróxidos de ferro
DRX	Difração de raios-x
DTG	Primeira derivativa da curva da análise termogravimétrica
ETp	Evapotranspiração Potencial
Fd	Feldspato
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
Hb	Hornblenda
I-S	Interestratificado Ilita-Esmectita
I-V	Interestratificado Ilita-Vermiculita
K-S	Interestratificado Caulinita-Esmectita
Kt	Caulinita
Nmax	Número máximo de camadas por domínio coerente
Nmed	Número médio de camadas por domínio coerente
PMA	Precipitação média anual
Qz	Quartzo
Sm	Esmectita
TMA	Temperatura média anual
Vm	Vermiculita
V-S	Interestratificado Vermiculita-Esmectita

## LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}2\theta$	Graus 2theta
$C^{\circ}$	Graus celsius
nm	nanômetros ( $10^{-9}$ metros)
$\lambda$	Comprimento de onda

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Hipóteses .....	15
1.2 Objetivos.....	16
1.2.1 Objetivo geral .....	16
1.2.2 Objetivos específicos.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1 Luvisolos.....	17
2.2 Mineralogia de Luvisolos formados de rochas cristalinas no semiárido .....	19
2.3 Técnicas para estudo da mineralogia de argila.....	22
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1 Detalhamento da Área de Estudo .....	23
3.2 Seleção dos Perfis e Coleta dos Solos .....	26
3.3 Análises Realizadas .....	27
3.3.1 Análise da lâmina delgada do saprolito.....	27
3.3.2 Separação das Frações Areia, Silte e Argila.....	28
3.3.3 Mineralogia por difração de raios x.....	29
3.3.4 Modelagem da difração de raios x.....	30
3.3.5 Análises dos padrões não orientados de DRX na região do plano 060 .....	30
3.3.6 Caracterização dos óxidos de ferro.....	31
3.3.7 Extrações seletivas na fração argila.....	32
3.3.8 Análise elementar da fração argila .....	32
3.3.9 Análise termogravimétrica (TG) .....	32
3.3.10 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	33
4 RESULTADOS .....	33
4.1 Análises das lâminas delgadas do saprolito.....	33
4.2 Mineralogia da fração areia .....	35

4.3 Mineralogia da fração silte.....	37
4.4 Mineralogia da fração argila .....	39
4.4.1 Difração de raios-x.....	39
4.4.2 Modelagem dos difratogramas de raios-x.....	42
4.4.3 Concentrado de óxi-hidróxidos de ferro .....	47
4.4.4 Extrações com DCB e OAA e Semiquantificação elementar na fração argila .....	49
4.4.5 Análises térmicas (TG) .....	50
4.4.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	53
5 DISCUSSÃO .....	59
5.1 Alteração de minerais primários .....	59
5.2 Transformações das fases interestratificadas nos dois regimes pluviométricos .....	62
5.3 Caracterização dos óxi-hidróxidos de ferro .....	65
6. CONCLUSÕES .....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67



## 1. INTRODUÇÃO

Minerais no tamanho argila são formados e transformados em diferentes ambientes terrestres, são em maior parte produtos da interação entre rochas e uma solução aquosa, e possuem uma larga heterogeneidade com diferentes propriedades químicas e mineralógicas (VELDE, 1995; VELDE; MEUNIER, 2008). A assembleia de argilominerais que compõe o sistema do solo pode possuir diferentes origens: a) herdadas do material de origem, sejam rochas ou sedimentos, b) transformadas a partir de minerais precursores através das reações químicas de intemperismo, c) neoformadas a partir dos íons presentes na solução do solo.

Os estudos de argilominerais não se limitam apenas à pedologia, sendo considerada uma ciência multidisciplinar que engloba perspectivas de diferentes áreas como: geologia, biologia, física, medicina e arqueologia, cada uma com aplicações que vão desde o uso industrial até usos individuais como cosméticos (BERGAYA; LAGALY, 2006). Portanto, por ser uma ciência que permite esta pluralidade e troca de conhecimento entre diversas áreas, são interessantes novos estudos que revisem e ampliem os conhecimentos a respeito do tema.

Os argilominerais possuem diversas propriedades que contribuem para as características dos solos. Eles atuam na dinâmica de íons através da capacidade de troca de cátions (CTC) e capacidade de troca de ânions (CTA), assim como influenciam: a salinidade do solo, estabilização de matéria orgânica, dinâmica de elementos terras raras (MORLEY; GADD, 1995; PARFITT; GILTRAP; WHITTON, 1995; ENDO et al., 2002; WANG; XING, 2005; ABBOTT; MANNING, 2015; PORTELA et al., 2019; ANDRADE et al., 2022). É possível também correlacionar a composição da assembleia de filossilicatos com o comportamento físico do solo, já que apresentam características que influenciam diretamente a física do solo como: retenção de água, expansão e contração do solo, dispersão e formação de agregados e microagregados (HAWARD et al., 1969; PARKER; AMOS; ZELASNY, 1982; GOLDBERG, 1989; NORTON, 2006).

De forma geral, minerais da fração argila no solo são descritas como membros finais do intemperismo de minerais primários, sendo resultado de reações químicas reguladas por características climáticas como: regimes de chuvas e a temperatura (VELDE, 1995; WHITE; BLUM, 1995). Entretanto, sua composição química e estrutural varia principalmente com as condições da solução aquosa do meio em que elas são formadas. A quantidade de água que é aportada pelos regimes pluviométricos promove mudanças na relação do sistema rocha/água, e



implica em diferentes rotas geoquímicas que as argilas se formam (PEDRO 1966; VELDE; MEUNIER, 2008).

É característico que em regiões áridas e semiáridas a precipitação pluviométrica é menor que a evapotranspiração potencial, sendo assim, a influência climática na formação de argilas induz rotas de transformação diferentes daquelas em clima mais úmido. A estrutura e composição da rocha e do saprolito passam a influenciar as rotas de transformação dos minerais (SANTOS et al., 2017; OMDI et al., 2018; ANDRADE et al., 2019). Em condições de precipitação média abaixo de 600 mm/ano, o processo de intemperismo em rochas magmática e metamórficas cristalinas favorece situações de hidrólise incompleta, resultando em solos menos desenvolvidos, com presença de fases interestratificadas, e persistência de minerais primários (CURTIS, 1990; MONGER et al., 2005).

Estudos avaliaram o intemperismo de rochas cristalinas e a formação e transformação de argilas em diferentes climas (CURTIS, 1990; KHOMO, et al., 2011; SANTOS et al., 2017; CÂMARA et al., 2021; KALININ et al., 2021; HUANG et al., 2021; SANTOS et al., 2022). Entretanto, poucos descrevem fases interestratificadas como intermediárias no processo de formação dos membros finais das argilas, sendo esses trabalhos mais comuns em climas temperados e subtropicais (DEEPHY; BALAKRISHNAN, 2005; RYAN; HUERTAS, 2009, 2013; DUMON et al., 2014; ANDRADE et al., 2019).

Este trabalho se propõe a aprofundar o entendimento da gênese de argilas em solos formados a partir do intemperismo de anfíbolito no clima semiárido sob duas condições de precipitação. O estudo foi realizado na região semiárida da província da Borborema, que possui relevância intercontinental em escala global em função de suas correlações estratigráficas, litológicas e socioeconômicas com regiões do Noroeste da África (NEVES, 2003). O clima predominante é o Bsh “semiárido quente”, caracterizado como extremamente quente e seco, com ocorrências de chuvas concentradas em poucos meses do ano (KÖPPEN, 1931).

O estudo se divide em (1) Caracterizar os filossilicatos e traçar possíveis rotas de formação e transformação nas duas condições climáticas estudadas; (2) caracterização dos óxi-hidróxidos de ferro, com o objetivo de relacionar sua presença as condições geoquímicas de formação.

## **1.1 Hipóteses**

Foi assumido que em um clima semiárido o intemperismo de rochas cristalinas com predominância de minerais máficos, promove a gênese de minerais de argila passando por fases interestratificadas, onde há mudanças nas proporções de suas camadas entre ambientes de maior

e menor pluviosidade. É esperado a ocorrência de fases de óxi-hidróxidos junto aos filossilicatos, em que a relação hematita/goethita diminua e as substituições isomórficas aumentem no ambiente de maior pluviosidade.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo geral**

O trabalho busca detalhar assembleia mineralógica de solos em clima semiárido quente, relacionando as fases minerais e seus processos de formação e transformação com ênfase na fração argila de dois Luvisolos formados do intemperismo de anfíbolito, em dois regimes pluviométricos no clima semiárido quente.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar qualitativamente os minerais presentes na fração argila dos solos a serem estudados por difração de raios X;
- Identificar os minerais esmectíticos presente na fração argila e argila fina, empregando a difração de raios-X, FTIR e ATD
- Identificar e quantificar os minerais interestratificados a partir de difratogramas de raios-X e empregando técnica de modelagem de padrões orientados;
- Estimar a relação Goethita/Hematita e estimar as proporções de substituições isomórficas nos dois minerais, em ambos os regimes pluviométricos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Luvisolos

Os Luvisolos ocupam uma área entre 500 e 600 milhões de hectares no mundo, tendo uma ampla manifestação na região mediterrânea, sul da Austrália e centro da Europa/leste da Rússia. Quando presentes em zonas de clima subtropical, tendem a ocorrer em superfícies jovens (FAO, 2014). Sua abrangência no território brasileiro (Figura 1) é de aproximadamente 23 milhões de hectares. Possui maior expressividade na região nordeste, que abriga cerca de 10 milhões de hectares, no qual o estado de Pernambuco (Figura 2) possui cerca de 1,06 milhão de hectares, com predomínio de ocorrência na unidade geoambiental da Depressão Sertaneja (COELHO et al., 2002).

Nos sistemas de classificação internacionais, podem ser correlacionados como: Luvisols (WRB); Alfisols/Aridisols (Soil Taxonomy); Soils Lessivé (França); Chromosols (Austrália) e Gray Brown Podzolic (antiga classificação dos EUA) (Lepsch, 2011). No Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018), englobam os antigos: Brunos Não Cálcidos, Podzólicos Vermelho-Amarelos Eutróficos com argila de atividade alta e Podzólicos Bruno-Acinzentados Eutróficos e alguns Podzólicos Vermelho-Escuros Eutróficos com argila de atividade alta, sendo atualmente distribuídos em duas classes: Luvisolos Crômicos e Luvisolos Háplicos (EMBRAPA, 2018).

Luvisolos têm como definição: serem constituídos por material mineral, apresentando horizonte B textural, com argila de atividade alta e saturação por bases alta na maior parte dos primeiros 100 cm do horizonte B (inclusive BA), e imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte A, exceto A chernozêmico, ou sob horizonte E (SANTOS, 2018).

A relação de ocorrência de Luvisolos com a paisagem é mais frequente em áreas de relevo plano a suave ondulado, ocorrendo também em áreas com partes onduladas (até 20% de declividade), somados a uma boa condição de drenagem (ARAÚJO FILHO et al., 2000).

**Figura 1** – Distribuição de Luvisolos no Brasil.



Arquivo próprio, fonte de shapes: IBGE

Na região Nordeste, sua ocorrência está associada ao clima semiárido, na paisagem tipo sertão, correlacionado com a vegetação de caatinga hiperxerófila, e em menor extensão no clima semiárido atenuado, tipo agreste, correlacionado com a vegetação de caatinga hipoxerófila e, ou, floresta caducifólia. (ARAÚJO FILHO et al., 2000).

Geologicamente, os Luvisolos são encontrados em áreas do Pré-cambriano, tendo como principais materiais de origem rochas ricas em minerais máficos (biotita, anfibólio e hornblenda) (JACOMINE et al., 1973; 1977). Advindo em menor regularidade de filitos, folhelhos e, ou siltitos (ARAÚJO FILHO et al., 2000).

**Figura 2 -Distribuição de Luvisolos em Pernambuco.**



(Araújo Filho et al., 2014)

Os Luvisolos apresentam-se como moderadamente ácidos a ligeiramente alcalinos, com teores de alumínio extraível baixos ou nulos e com valores elevados de saturação por bases (EMBRAPA, 2018), trabalhos recentes que evidenciaram a alta disponibilidade de elevados teores de cálcio, magnésio e fósforo (SILVA, 2018; SOUZA, 2018).

Os Luvisolos na região semiárida estão em constante estudo atualmente, em diversas áreas de pesquisa, com trabalhos voltados à erosão e desertificação, gênese e classificação dos solos, dinâmica de contaminantes e microbiologia do solo (CÂMARA, 2016; CHAVES, 2010; OLIVEIRA, 2007; SILVA, 2018; SOUZA, 2018). Seu uso agrícola é considerado limitado a cultivos de ciclo mais curto, em virtude da condição de déficit hídrico. Além disso, os Luvisolos são considerados uma das classes de solo com maior tendência a sofrer os processos de erosão e desertificação (MANZATTO, 2002). Seus principais usos na agricultura incluem: atividades de pecuária (criação de caprinos), que são feitas com base em pastagens de gramíneas espontâneas, algodão arbóreo e palma forrageira (JACOMINE et al., 1973).

## **2.2 Mineralogia de Luvisolos formados de rochas cristalinas no semiárido**

Os estudos a respeito da assembleia mineralógica dos Luvisolos na região semiárida vêm sendo realizados desde os levantamentos pedológicos exploratórios por Jacomine et al. (1973), quando era utilizada a antiga nomenclatura: “BRUNO NÃO CÁLCICO”. Nesses solos, formados de rochas metamórficas, principalmente anfibólitos, foram observadas nas frações mais grossas (cascalho + areia), o predomínio de quartzo (com ou sem incrustações de manganês), anfibólitos, feldspatos (predominantemente potássicos), e micas (principalmente

biotita), estes dois últimos aumentando em profundidade, chegando a proporções maiores que o quartzo na camada C (OLIVEIRA, 2007).

Resultados semelhantes, na fração areia, também foram descritos por Câmara (2016), (Oliveira, 2007), (SILVA, 2018) e (SOUZA, 2018), na qual a mineralogia é fundamentalmente constituída por minerais primários. Também possuem proporções menores de talco (SOUZA, 2018), concreções ferruginosas e fragmentos de material de origem (JACOMINE et al., 1973).

Em relação à fração Silte, Oliveira (2007) evidenciou a presença de quartzo e feldspatos (potássicos e plagioclásios) nos horizontes superficiais, hornblenda, em subsuperfície, apontando uma participação expressiva na CTC dos solos. Na fração silte fino, foi observada a presença de minerais secundários (MOTA, 1997). A presença de minerais como esmectita e caulinita na fração silte, especificamente próximos da camada Cr, foi associada à transformação dos mesmos a partir de minerais primários herdados do material de origem (GONÇALVES et al., 2019).

Na fração argila, há ocorrência de minerais primários como quartzo coloidal (MOTA, 1997) anfibólios e feldspatos, e presença de talco (JACOMINE et al.1973, LUZ et al., 1984; CÂMARA, 2016; OLIVEIRA, 2007; MOTA, 1997; SILVA, 2018; SOUSA, 2018). É comum a presença de biotitas, que possuem uma maior expressividade na superfície e diminuem em profundidade, entretanto ilitas pedogenéticas são originadas em maior proporção em subsuperfície a partir do processo de fixação de potássio por minerais como vermiculita (SOUSA et al., 2021). O Quartzo e a biotita presente na superfície são resultados de contribuições eólicas ou pedimentares resultantes da erosão de áreas adjacentes (ARAÚJO FILHO et al., 2014).

Dentre os filossilicatos presentes na fração argila, destacam-se: caulinita, ilita, vermiculita, esmectita e minerais interestratificados (CÂMARA, 2016; OLIVEIRA, 2007; MOTA, 1997; SILVA, 2018; SOUSA et al., 2021), tendo presumivelmente um predomínio da montmorilonita em superfície, e nontronita em subsuperfície (CÂMARA, 2016).

É evidenciado também que na argila fina há uma tendência de aumento de minerais esmectíticos nos horizontes subsuperficiais, indicando que coloides de granulação mais fina têm maior tendência a ser translocados, formando horizontes superficiais com menor presença de minerais expansíveis (SILVA, 2018). É observado que nas esmectitas, devido à presença de picos assimétricos e de baixa intensidade nos padrões de DRX, podem estar na forma de interestratificados entre esmectitas e caulinitas (OLIVEIRA, 2007; SILVA, 2018; SOUZA, 2018). Tal comportamento pode estar associado à transformação de esmectita em caulinita, que nas regiões tropicais tem como fator fundamental o clima, sendo especificamente precipitação

e temperatura, e em segundo plano a drenagem interna que determina a cinética do intemperismo químico (DEEPTHY; BALAKRISHNAN, 2005).

Mota (1997) apontou que a alteração dos segue o padrão de monossilicização, com formação exclusiva de caulinita a partir de sua alteração, enquanto minerais como biotita e hornblenda, a depender de sua drenagem interna, vão pelo caminho da monossilicização ou bissialitização, formando caulinita ou esmectita. Já Betard (2009), avaliando Luvisolos formados de gnaiss, observou formação da illita a partir da transformação de feldspatos não alcalinos, em um processo definido pelos autores como uma variante da bissialitização.

Uma particularidade a respeito dos minerais secundários presentes na fração argila dos Luvisolos, é a marcante presença de goethita e hematita (CÂMARA, 2016; LUZ et Al., 1984; OLIVEIRA, 2007; SILVA, 2018; SOUZA, 2018), que ocorrem devido à natureza de seus materiais de origem, comumente litologias com abundância de minerais máficos.

Estes óxidos de ferro conferem vermelha proeminente destes solos, característica morfológica marcante dos Luvisolos que são em sua maioria crômicos, contrastando com outras classes de solo na paisagem do semiárido (SANTOS, 2017). No ambiente de solo, a formação dos óxidos de ferro é influenciada pedogeneticamente por diversos fatores, passando fundamentalmente por dois mecanismos principais: a precipitação direta de soluções contendo  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ , e a transformação a partir de um mineral precursor tanto por dissolução e posterior neoformação, quanto por transformações de reordenamento na estrutura interna do precursor (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Nos Luvisolos formados sobre rochas cristalinas no semiárido, estudos sugerem que esses oxi-hidróxidos de Fe estão sendo formados possivelmente a partir do intemperismo de anfibólios e biotitas presentes no perfil do solo, que durante sua alteração liberam  $Fe^{2+}$  na solução e sofrem uma posterior oxidação formando preferencialmente a goethita e hematita em menor quantidade (CÂMARA, 2016; OLIVEIRA, 2007).

Porém, apenas estes dois meios principais não explicam totalmente a complexa síntese destes minerais. Algumas de suas propriedades derivadas da formação dos óxi-hidróxidos de ferro variam bastante de acordo com as condições de temperatura e umidade no ambiente pedogenético, por exemplo: grau de cristalinidade, superfície específica e as substituições isomórficas por alumínio (BIGHAM, et al. 2002.; CARVALHO FILHO, et al. 2015).

O estudo destas características se torna importante para os dois principais minerais deste grupo: a hematita que é um óxido de ferro abundante em regiões semiáridas, e a goethita, que é o óxido de ferro mais estável nas condições da superfície terrestre (BIGHAM, et al. 2002). Estudos do tipo são avançados nas regiões Centro-Oeste e Sudeste do Brasil (CANER, et al.

2014.; CARVALHO FILHO, et al. 2015.; FINK, et al. 2014.; INDA, et al. 2013.; SILVA NETO, et al. 2008.; VILELA, 2019.). Na região nordeste há poucos trabalhos (CORREA et al. 2008; NEVES et al. 2018), enquanto especificamente nos solos derivados de rochas básicas no ambiente semiárido ainda não foram investigados.

O melhor entendimento das características dos minerais secundários, tanto em relação aos filossilicatos quanto aos óxidos na fração argila, se passa pelo uso de diferentes técnicas de forma combinada, a fim de compreender a sua influência nas propriedades dos solos (HUBERT et al., 2012; INDA, et al. 2013; DUMON et al., 2014).

### **2.3 Técnicas para estudo da mineralogia de argila**

A difratometria de raios-X (DRX) é a principal técnica utilizada no estudo dos minerais na fração argila. Recentemente, o uso da DRX associada a métodos de modelagem e semi-quantificação permitem estudar a gênese e as transformações destes minerais no solo. A utilização de softwares como o NEWMOD para modelagem dos difratogramas foi fundamental para o entendimento da formação de minerais interestratificados, como fases transicionais na formação de argilas (REYNOLDS JR; REYNOLDS, 1996; CUADROS; DUDEK, 2006; ANDRADE et al., 2019).

Outras ferramentas utilizadas para estudo específico dos minerais da fração argila, são as análises térmicas, mais especificamente a Análise Térmica Diferencial (ATD) e a Análise Termogravimétrica (TG). Ambas são geralmente utilizadas de forma combinada ATD/TG nos estudos dos minerais do solo (KARATHANASIS, 2008). Na formação dos minerais de argila, o comportamento de desidratação dos dos filossilicatos obtidos pelas análises térmicas é interessante para entender o funcionamento das entrecamadas de minerais expansíveis como a montmorilonita (RYAN; HUERTAS 2013), e a partir disto compreender o mineral produto de suas transformações (LI, et al. 2020).

O uso de Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), como ferramenta complementar a esses estudos, possibilita uma observação direta dos grupamentos OH em minerais interestratificados, mais especificamente caulinita-esmectita, (CUADROS; DUDEK, 2006). Esses autores também apontaram resultados semelhantes obtidos por FTIR nesses grupamentos corroborados por outros trabalhos clássicos (CHURCHMAN et al. 1994; SRODON, 1980).

Para se investigar as características cristaloquímicas dos óxidos de ferro, é necessário um combinado de análises mineralógicas e químicas (CORREA et al. 2008). Dentre elas, o uso da DRX na fração argila de solos submetida a concentração de óxidos (KÄMPF;



SCHWERTMANN, 1982) permite caracterizar o tamanho dos cristalitos e estimar o grau de cristalinidade (KLUG; ALEXANDER, 1954) e grau de substituição isomórfica de ferro por alumínio (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

As análises químicas de extrações seletivas (MEHRA; JACKSON, 1960; HOLMGREN, 1967; MCKEAGUE; DAY, 1966) permitem para compreender a dinâmica dos óxidos de ferros de alta e baixa cristalinidade nos solos, e suas relações. (CORREA et al. 2008; OLIVEIRA, 2007).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Detalhamento da Área de Estudo

A área de estudo deste trabalho é localizada na região semiárida de Pernambuco (Figura 3) nos municípios de Itacuruba e Afogados da Ingazeira. As duas localidades possuem diferentes regimes pluviométricos, como apresentado na Tabela 1.

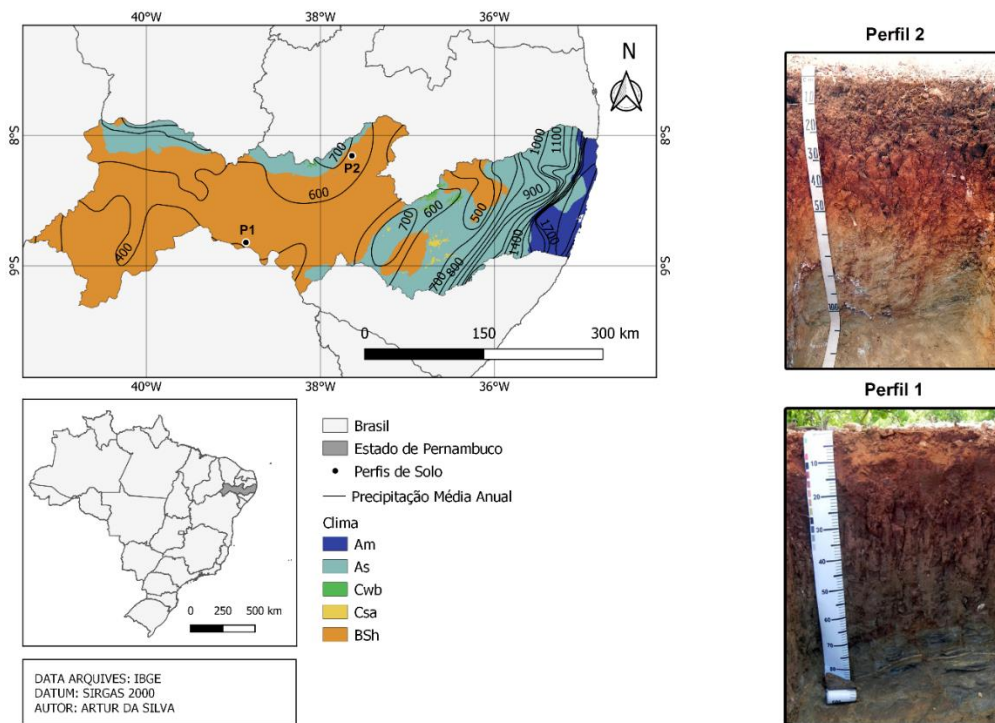
**Tabela 1** -Localização dos perfis e parâmetros climáticos.

<b>PERFIL/Município</b>	<b>COORDENADAS GPS</b>	<b>ALTITUDE (m)</b>	<b>PMA<sup>a</sup> (mm.ano<sup>-1</sup>)</b>	<b>TMA<sup>b</sup> (C°)</b>	<b>ETp<sup>c</sup> (mm.ano<sup>-1</sup>)</b>
<b>P1 - Itacuruba</b>	08° 43' 53,2" S / 38°51' 16,7" W	328	415	24 - 25	1447
<b>P2 - Afogados da Ingazeira</b>	07° 44' 01,1" S / 37° 38' 12,9" W	556	777	26 - 27	1220

**Dados Climáticos: <sup>a</sup> Precipitação Média Anual - APAC (2020); <sup>b</sup> Temperatura Média Anual - INMET (2020); <sup>c</sup> Evapotranspiração Potencial.**

Adaptado de Silva (2018)

**Figura 3** -Pontos de Coleta sobre Climatologia do estado de Pernambuco.



(Arquivo próprio, fonte de shapes: IBGE).

O clima atual da região é o semiárido quente (Bsh). Entretanto, trabalhos apontam que, durante o holoceno, o semiárido nordestino passou por períodos de maior umidade, especialmente nos domínios do planalto da Borborema e da depressão sertaneja (LIMA, 2008; PIMENTEL, 2013; CABRAL, 2014).

O perfil 01, localizado no município de Itacuruba, se encontra na unidade geoambiental da depressão sertaneja, em uma faixa de relevo local plano e regionalmente plano a suave ondulado (CPRM, 2010). Sua litologia se encontra dentro do Complexo Cabrobó (CPRM, 2010), que é caracterizado por suas rochas metamórficas, sendo primariamente composta por biotita e/ou muscovita xisto gnaisse, e em segundo plano por anfibolitos e mármore. O solo foi descrito e coletado em uma trincheira no terço médio de uma suave encosta, com declividade variando entre 2,5 e 5,0%.

O perfil 02 se encontra na unidade geoambiental do planalto da Borborema, no município de Afogados da Ingazeira. O relevo local é suave ondulado, e o regional é suave ondulado a ondulado. O perfil foi descrito e coletado em barranco sob vegetação de caatinga nativa. A litologia da região é composta predominantemente por muscovita-biotita, gnaisses ortoderivados com porções de anfibolitos (CPRM, 2010).

**Figura 4** - Área de coleta do Perfil 2 (Mais Chuvoso) no município de Afogados da Ingazeira – PE.



(Arquivo próprio).

**Figura 5** - Área de coleta do Perfil 1 (Mais Seco) no município de Itacuruba – PE.



(CÂMARA, 2016).

Os dois perfis são caracterizados por uma vegetação secundária em recuperação (Figuras 4 e 5), caracterizada como caatinga hiperxerófila nativa, sendo atualmente utilizado para pecuária extensiva. Dentre as espécies mais comuns da área, destacam-se: faveleira (*Cnidoscolus quercifolius*), xique-xique (*Pilocereus gounellei*), catingueira (*Cenostigma pyramidale*), pereiro (*Aspidosperma pyrifolium*) e mandacaru (*Cereus jamacaru*).

### 3.2 Seleção dos Perfis e Coleta dos Solos

Os perfis foram escolhidos com objetivo de representar Luvisolos Crômicos desenvolvidos sobre anfibolitos, foram realizadas viagens prévias de reconhecimento da área, com auxílio de dados do mapa geológico do estado de Pernambuco.

Dessa forma, os solos foram coletados e classificados de acordo com o Manual de descrição e coleta de solos no campo (SANTOS et al, 2015) e classificados segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SANTOS et al., 2018) e de acordo com o World Reference Base for Soil Resources (FAO, 2014) (Tabela 2).

**Tabela 2** - Classificação dos Solos segundo SIBICS E WRB.

<b>PERFIL 1</b>	<b>LUVISSOLO CRÔMICO Órtico salino vertissólico solódico.</b>
	<b>Chromic Vertic Luvisol (hypereutric, protosalic, sodic)</b>
<b>PERFIL 2</b>	<b>LUVISSOLO CRÔMICO Órtico típico.</b>
	<b>Chromic Luvisol (hypereutric)</b>

Adaptado de SILVA (2018) e CÂMARA (2016)

Os atributos químicos, físicos e morfológicos dos solos foram determinados por SILVA (2018) e CÂMARA (2016). Alguns que podem auxiliar a discussão junto às características mineralógicas dos solos estão dispostas na tabela 3.

**Tabela 3** -Atributos Químicos Físicos e Morfológicos.

Hor.	Prof.	Cor	Textura	Estrutura	Slickensides	Frações		Ar eia	Silte %	Argila	Ds	pH	
						> 2 mm	< 2 mm					Água	KCl
<b>Perfil 1 - Mais Seco</b>													
A	0-8 (8cm)	5YR 3/4	franco arenosa	Moderada / Blocos subangulares	Ausente	0,7	99.3	62	20	17	1.51	7.5	6.6
Bt	35-48 (13 cm)	5YR 4/3	franco argilosa	Moderada / Blocos subangulares e angulares	Moderados	0,2	99.8	42	29	29	1.87	6.2	5.1
Cr	65-85 (20 cm)	7.5Y R 4/3	franco argiloare nosa	Moderada / Blocos angulares e prismáticos	Forte	1,2	98.8	48	28	23	1.94	7.2	6.3
<b>Perfil 2 - Mais Úmido</b>													
A	0-10 (10 cm)	2.5 YR 3/3	franco argiloare nosa	Fraca/Mod erada / Blocos subangulares e granular	Ausente	2,8	97.2	47	18	32	1.49	6.9	5.5
Bt	23-47 (24 cm)	2.5 YR 4/6	argilosa	Moderada / Blocos subangulares e prismáticos	Ausente	1.0	99.0	20	24	55	1.27	7.6	5.1
Cr	73-105 (30 cm)	7.5 YR 4/6	franco argilosa	Moderada / Blocos angular e prismáticos	Ausente	0.8	99.2	37	29	33	1.33	7.9	4.4

(Hor.) – horizontes; (Prof.) – Profundidade; (Ds) – Densidade do solo.

### 3.3 Análises Realizadas

#### 3.3.1 Análise da lâmina delgada do saprolito

Amostras presentes no saprolito que mantiveram a estrutura original da rocha foram coletadas cuidadosamente, impregnadas e posteriormente cortadas, utilizando equipamento petrográfico de corte fino. Após o seccionamento, esses materiais foram dispostos em lâmina de vidro com cola Araldite, e seguido de polimento com camada abrasiva carbureto de silício, sobre uma máquina de disco rotatório até a espessura aproximada de 35  $\mu\text{m}$ . O final da preparação contou com polimento manual com uso de pó abrasivo e pasta diamantada, até se obter o padrão de extinção desejado para o quartzo

As análises das lâminas delgadas por microscopia óptica foram realizadas no Laboratório de Impregnação e Laminação da UFAPÉ. As descrições micromorfológicas foram realizadas sob luz polarizada simples e luz polarizada cruzada e seguiram as recomendações propostas por Bullock et al. (1985).

### 3.3.2 Separação das Frações Areia, Silte e Argila

Foram selecionados três horizontes de cada perfil para efetuar as análises, sendo eles: o mais superficial (horizonte A), o horizonte Bt diagnóstico e a camada Cr. As amostras após a secagem foram destorroadas e submetidas a peneira de 2mm para obtenção da TFSA. A separação das frações foi feita a partir da dispersão da terra fina seca ao ar (TFSA), realizada em agitador do tipo Wagner por 16 horas utilizando hexametáfosfato de sódio como dispersante.

Posteriormente, a TFSA foi transferida para uma proveta, passando por uma peneira de malha 0,03 mm, sendo então retida a fração areia. A fração argila foi separada da fração silte por sifonação, de acordo com o tempo de sedimentação da partícula do silte proposto pela lei de Stokes (1851):

Equação 1:

$$v = \frac{g(S_p - S_l)D^2}{18\eta}$$

Onde v é velocidade de sedimentação; g a constante gravitacional; Sp - Sl a massa específica da partícula - a do líquido; D, diâmetro da partícula em cm; e η a viscosidade.

Após a obtenção da argila, o material foi seco e macerada em almofariz de ágata e passadas em peneira de 80 mesh. Em seguida também foi realizado o fracionamento da argila, obtendo-se assim a argila fina (> 0,2 μm), através do método da centrífuga, baseando-se numa adaptação da lei de Stokes de acordo com os parâmetros de rotação da centrífuga:

Equação 2:

$$Tm = \frac{\{63 * 10^8 \eta \log_{10} \left[ \frac{R}{S} \right]\}}{N^2 D^2 \Delta s}$$

Onde: Tm - tempo de sedimentação, η- viscosidade, R - raio do eixo de rotação para o topo do sedimento no tubo, S - raio do eixo de rotação para a superfície da suspensão no tubo, N - rotações por minuto, D - diâmetro da partícula, Δs - diferença da gravidade específica entre a partícula e o líquido em suspensão.

### 3.3.3 Mineralogia por difração de raios x

As frações argila e argila fina foram submetidas a tratamentos prévios para serem analisadas na forma de lâminas orientadas com o objetivo de privilegiar o plano 001 dos filossilicatos. A remoção dos óxidos de ferro foi efetuada por meio da extração com ditionito de sódio com citrato de sódio e bicarbonato de sódio (DCB) (JACKSON, 1975).

Em seguida as amostras foram saturadas com cloreto de potássio (1mol.L<sup>-1</sup>) e cloreto de magnésio (1mol.L<sup>-1</sup>), as argilas foram dispostas em tubos de centrifuga e em seguida foi adicionado 30 ml da solução de cloreto de potássio/ magnésio, em seguida foram homogeneizadas em agitador horizontal por 12 horas, após a agitação foi feita a centrifugação a 3.000 rpm por 10 minutos, e novamente foram adicionados 30ml da solução correspondente homogeneizada em agitador horizontal por 30 minutos, após isto para retirar o excesso de cloretos foram realizadas lavagens sucessivas com álcool, sendo 30 ml de álcool 97°, homogeneizado em agitador horizontal por 10 minutos e em seguida centrifugado a 3.000 rpm por 10 minutos, o processo foi realizado 7 vezes até que a amostra apresentou teste negativo para precipitação do nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>).

As três frações foram analisadas por difração de raios-X (DRX), em um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, operado com tubo de Cobre (Cu) a 40 kV (Quilovolts) e 30 mA (Miliampere). Amostras das frações areia, silte e argila, em forma de pó, foram analisadas em uma amplitude de 5-70° (2θ) e velocidade de 0,8 2θ min<sup>-1</sup>.

As lâminas para DRX foram preparadas por meio do método da pipeta, na qual foram depositados 5 miligramas de argila por centímetro quadrado de lâmina, garantindo assim uma padronização para todas as amostras.

As lâminas saturadas com cloreto de potássio sofreram aquecimentos sucessivos de 110, 350 e 550°C, enquanto as saturadas com cloreto de magnésio foram solvatadas com etilenoglicol. Tais tratamentos são necessários para identificação dos filossilicatos, onde cada mineral apresenta um comportamento específico no DRX em função das variações do do seu espaço interplanar de acordo com o material saturante. Sendo assim as lâminas contendo argila total e argila fina foram analisadas no intervalo de 3 a 40° 2θ, passo de 0,02° 2θ e velocidade de varredura de 3 s/passos.

A interpretação dos difratogramas e posterior identificação dos minerais de ambas as frações argila 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 & Brindley (1980) e Moore & Reynolds (1989).

A fração silte foi dispersa novamente para confirmar se ainda havia resquícios de argila agregados a partícula do silte. Após teste em Becker com dispersante, todo o material se encontrou floculado em menos de duas horas, confirmando que os minerais presentes realmente são componentes da fração silte. Sendo assim, as amostras de silte também foram analisadas na forma de lâminas orientadas saturadas com K e Mg semelhante aos tratamentos feitos na argila.

### 3.3.4 Modelagem da difração de raios x

Foi feita a modelagem dos padrões de amostras orientadas das frações argila total e argila fina sob tratamentos de etilenoglicol, através do software Newmod II (REYNOLDS, 1985; 1996). O software permite o cálculo da intensidade dos picos basais de difração de filossilicatos puros e interestratificados, que se ajustam ao padrão experimental. Por meio do ajuste de variáveis instrumentais do equipamento e dos atributos cristalográficos de cada fase inserida, as intensidades e formato dos picos são atingidos, gerando informações específicas sobre cada filossilicato e suas quantidades relativas. Detalhes sobre os aspectos teóricos do cálculo da difração de picos basais dos filossilicatos são descritos em Reynolds (1980) e Moore e Reynolds (1997).

Características cristalográficas como Fe octaedral, K na entre-camada de minerais micáceos e número de camadas por domínio coerente podem também ser introduzidos nos cálculos. O efeito instrumental é modelado seguindo os parâmetros de comprimento de onda, raio do goniômetro, abertura das fendas Soller e fenda divergente, dimensão da lâmina de vidro usada e intensidade experimental de uma amostra de referência de quartzo.

O ajuste dos modelos foi realizado através dos valores de  $R_p$ , a partir da equação de Howard e Preston (1989).

Equação 3:

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

Onde  $I_{obs}$  e  $I_{calc}$  são mensurados e calculados a partir da intensidade da posição em  $2\theta$ .

### 3.3.5 Análises dos padrões não orientados de DRX na região do plano 060

A avaliação do caráter di ou trioctaedral dos filossilicatos foi efetuado por meio da análise de montagens em pó, em intervalo específico onde o plano 060 desses minerais difrata (MOORE; REYNOLDS, 1989). O material foi cuidadosamente depositado em porta-amostra



metálico e fixado de modo a não produzir orientação preferencial. As amostras foram lidas no intervalo de 59 a 64° 2θ, passo de 0,02° 2θ e velocidade de varredura de 55 s/passos. Esses critérios foram usados para minimizar a relação ruído/sinal e produzir picos de ótima resolução.

### 3.3.6 Caracterização dos óxidos de ferro

A fim de compreender melhor os óxidos de ferros cristalinos, como hematita e goethita, foi empregado o método de concentração dos óxidos de ferro, por meio da digestão com hidróxido de sódio NaOH 5 mol L<sup>-1</sup> (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1982). Posteriormente, as amostras foram lavadas duas vezes com ácido clorídrico HCl a 0,5 mol L<sup>-1</sup>, seguidas agitação de 25 minutos e centrifugação de 20 minutos a 4500 rpm, e com carbonato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), agitando-se por 10 minutos e centrifugando-se a 4500 rpm por 15 minutos por duas vezes para evitar a precipitação da sodalita (SINGH; GILKES, 1991). Para retirar o excedente de reagentes, foram feitas três lavagens sucessivas com álcool 98%.

Por fim, o material foi seco em estufa a 105°C, pulverizado em almofariz de ágata, homogeneizado e passado em peneiras de abertura de 80 mesh então foi analisado no DRX como amostras em pó, numa amplitude de 5 a 70° 2θ e velocidade 1° 2θ a cada minuto.

Com os resultados da interpretação dos difratogramas do concentrado de óxidos, foi estimada a relação Hematita/Goethita, Hm/(Hm+Gt), através nas áreas dos planos: goethita (110) e hematita (012). Adotou-se a fórmula proposta por Resende et al. (1987), onde A é o valor da área do pico correspondente.

Equação 4:

$$\frac{Hm}{(Hm + Gt)} = \frac{(4. AHm \text{ em } 012)}{(4. AHm \text{ em } 012 + AGt \text{ em } 110)}$$

Os valores da relação Hm/Gt foram correlacionados com o índice de avermelhamento dos solos, calculados por meio da fórmula proposta por Torrent et al. (1980).

Equação 5:

$$RR = ((10 - H) * C) / V$$

Onde H = valor de Matiz; C = valor de croma; V = valor.

A determinação do seu tamanho para hematita e goethita foi feita comparando-se a largura da reflexão difratada à sua meia altura aplicando a equação de Sherrer (KLUG; ALEXANDER, 1954).

Equação 6:

$$DMC = K\lambda/\beta\cos\theta$$

Onde: DMC = diâmetro médio do cristalito, na direção do plano perpendicular ao plano que está sendo difratado; K = fator de forma (fixado em 0,9);  $\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X;  $\beta$  = Largura da linha pura (B-b); B = largura da amostra à meia altura em ângulo  $2\theta$ , medida diretamente no difratograma, b = largura à meia altura da referência, geralmente quartzo ou mica, em ângulo  $2\theta$ ;  $\theta$  = ângulo da incidência da radiação, em radianos.

O grau de substituição isomórfica de Fe por Al nos óxidos, foi realizado para goethita, de acordo com a equação:

Equação 7:

$$Al \text{ (mol. mol}^{-1}\text{)} = 17,30 - 5,72 \times c_0$$

o tamanho  $c_0$  da cela unitária foi obtido a partir da posição dos picos 110 e 111 da goethita, onde:  $c_0 = (1/d^2_{111} - 1/d^2_{110})^{-0,5}$  (SCHULZE, 1984). Enquanto para Hematita (PÉRINET; LAFONT, 1972) a equação foi:

$$Al \text{ (mol. mol}^{-1}\text{)} = 22,42 - 4,45 \times c_0, \text{ sendo } c_0 = d_{300}^2$$

### 3.3.7 Extrações seletivas na fração argila

A extração seletiva dos óxidos pedogenéticos de alta e baixa cristalinidade e de formas não cristalinas foi efetuada por meio dos métodos do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio – DCB (MEHRA; JACKSON, 1960; HOLMGREN, 1967) e oxalato ácido de amônio (pH 3) no escuro (MCKEAGUE; DAY, 1966), respectivamente. realizadas na fração argila total. Os extratos de ferro foram lidos por espectroscopia de absorção atômica, modelo Perkin Elmer EAA Analyst 200.

### 3.3.8 Análise elementar da fração argila

A composição elementar da fração argila foi semiquantificada por meio de Espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDX). Os seguintes elementos foram avaliados, nas frações argila total e fina: Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, Ti, Mn e Zr. As amostras foram analisadas em equipamento Shimadzu EDX-7000, em porta amostra de polipropileno, em atmosfera sob vácuo.

### 3.3.9 Análise termogravimétrica (TG)

As amostras de argila total e argila fina submetidas às análises térmicas foram submetidas a tratamentos prévios de remoção dos óxidos de ferro livre (MEHRA; JACKSON, 1960; HOLMGREN, 1967), através da extração com ditionito-citrato-bicarbonato (DBC), e logo após saturadas com cloreto de Mg a 1mol L<sup>-1</sup>. Em seguida foram deixadas por uma noite

em dessecador contendo solução saturada de nitrato de magnésio,  $Mg(NO_3)_2$ , a fim de remover a umidade restante nas amostras (SOUKUP et al., 2008).

A análises termodiferencial (ATD) e termogravimétricas (TG) foram realizadas em um equipamento Netzsch modelo STA 449 F3, com a seguinte configuração de aquecimento: intervalo de aquecimento de 25 a 1100° C, com uma taxa de aquecimento de 10oC/minuto, em atmosfera com gás N<sub>2</sub>. Os resultados obtidos foram interpretados por meio do software Proteus® Versão 5.1, Netzsch, obtendo-se assim os gráficos de perda de massa (análise termogravimétrica, TG). Foi efetuada a primeira derivada das curvas de TG (DTG), com a finalidade de melhorar a visualização dos máximos associados a eventos de perda de água de hidratação e água estrutural.

### **3.3.10 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em amostras selecionadas das frações argila total, argila fina e nos concentrados de óxidos, a fim de contribuir para a caracterização química e estrutural dos minerais e verificar possíveis modificações associadas à interestratificação nas amostras.

Foi utilizado 1 mg de amostra em pó, misturada a 200 mg do sal anidro KBr, em almofariz de ágata. Para as amostras de concentrado de óxidos foram efetuados preparos na proporção de 0,5 mg de amostra para 200 mg do sal. As Pastilhas foram obtidas após prensagem, posteriormente desidratadas em dessecador por uma noite (RUSSEL, 1994). As amostras foram lidas no laboratório de mineralogia da UFAPE, em espectrômetro de infravermelho Shimadzu IR-Prestige 21, em modo transmitância, nas seguintes condições: intervalo de varredura de 400-4000  $cm^{-1}$ , resolução de 16  $cm^{-1}$ , acumulação de 50 varreduras e intervalo de 1 cm.

## **4 RESULTADOS**

### **4.1 Análises das lâminas delgadas do saprolito**

As amostras dos saprolitos de ambos os perfis apresentaram semelhante composição mineral. O P1 – Mais Seco (Figura 6), possui predomínio de anfibólio, cerca de 70%, sendo principalmente hornblenda, em grãos anédricos a subédricos, com comprimento médio de 0,5 mm. Eles são seguidos plagioclásios (20%), na forma de grãos anedrais, com comprimento médio 0,5 mm, por vezes mostrando geminação polissintética. Seus grãos também mostram sinais de alteração (sericitização). O quartzo representa cerca de 10% da assembleia e os

seguintes minerais acessórios <1%: titanita, minerais opacos (oxidados), zircão e epidoto, em grãos anedrais submilimétricos.

**Figura 6** – Fotomicrografias do Saprolito Cr do Perfil 1 – Mais Seco.



(a) anfibólio; (p) plagioclásio; (q) quartzo; Vqf – veio quartzo-feldspático.

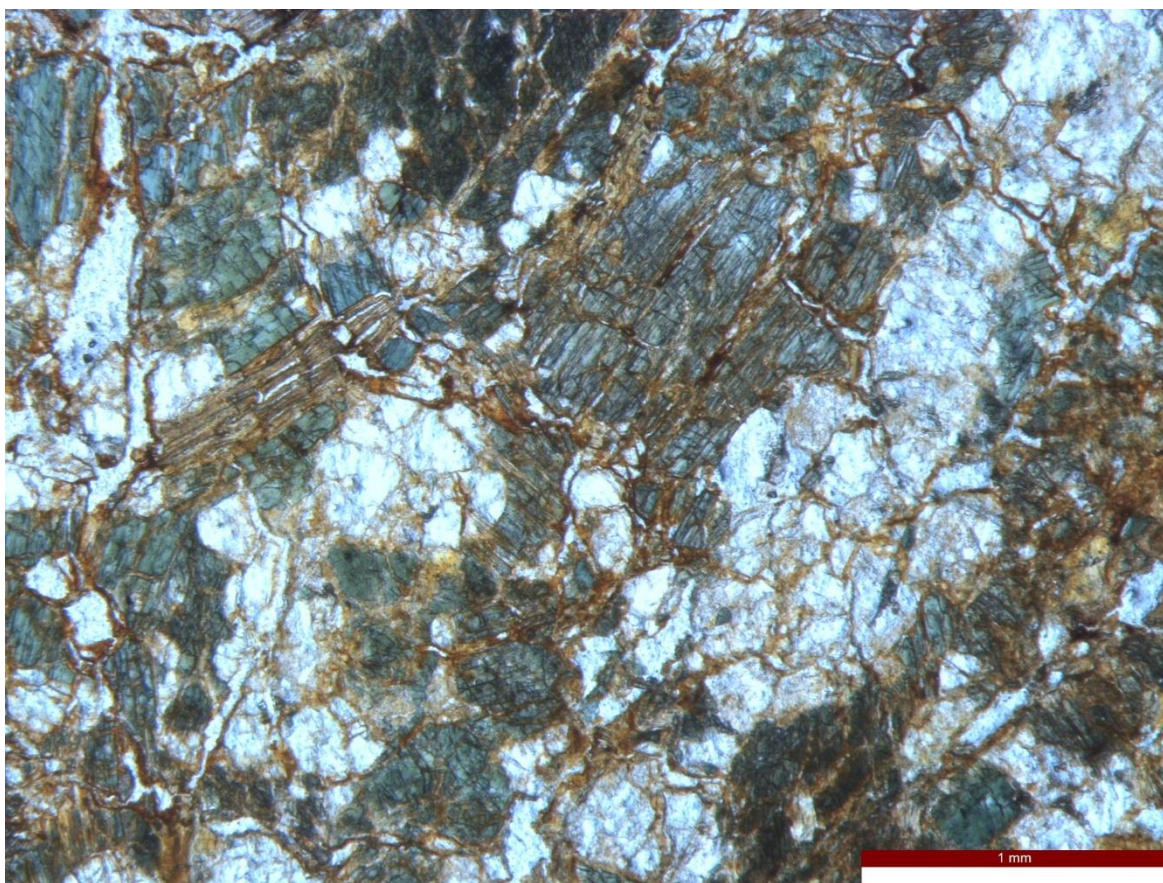
As amostras do P2 – mais úmido (Figura 7), possui saprolito com a seguinte composição mineralógica, com ordem decrescente em termos de quantidade: minerais do grupo do anfibólio, biotita, minerais do grupo do plagioclásio, ortoclásio e quartzo.

Os anfibólios apresentam tamanho médio de 120 micrômetros, com máximos de 1,0 mm, em diferentes estágios de alteração, do tipo pelicular irregular e linear cruzada, segundo plano de clivagem (classe 2, isomórfica) (BULLOCK et al., 1985). Os produtos de alteração possuem cor amarelada e bruno-amarelado, isotrópico e límpido. A biotita encontra-se em diferentes estágios de alteração, com prevalência dos tipos pelicular regular e linear paralela, segundo os planos de clivagem, podendo apresentar-se totalmente alterada (classe 2 e 4, mesomórfica). O seu produto de alteração possui cor bruno-amarelado, límpido e anisotrópico.

Os plagioclásios apresentam feições de alteração do tipo pelicular irregular e cavitária irregular (classe 2 e 3) com produto de sua alteração com cor bruno-amarelado, límpido e isotrópico. O quartzo possui tamanho médio de aproximadamente 250 micrômetros, com máximo de 2,0 mm. Os grãos são subangulares a angulares, com esfericidade variando de subsférica a esférica. Há baixa frequência de grãos policristalinos e fraturados, com bordas lisas e sem alteração aparente.

Anfibólios, biotita e feldspatos apresentam toda a porosidade inter e transmineral, e é comum a presença de halos vermelhos que denotam a presença de óxidos de Ferro. Percebe-se porosidade intramineral nos grãos de biotita.

**Figura 7** – Fotomicrografias do Saprolito Cr do Perfil 2 – Mais Úmido.



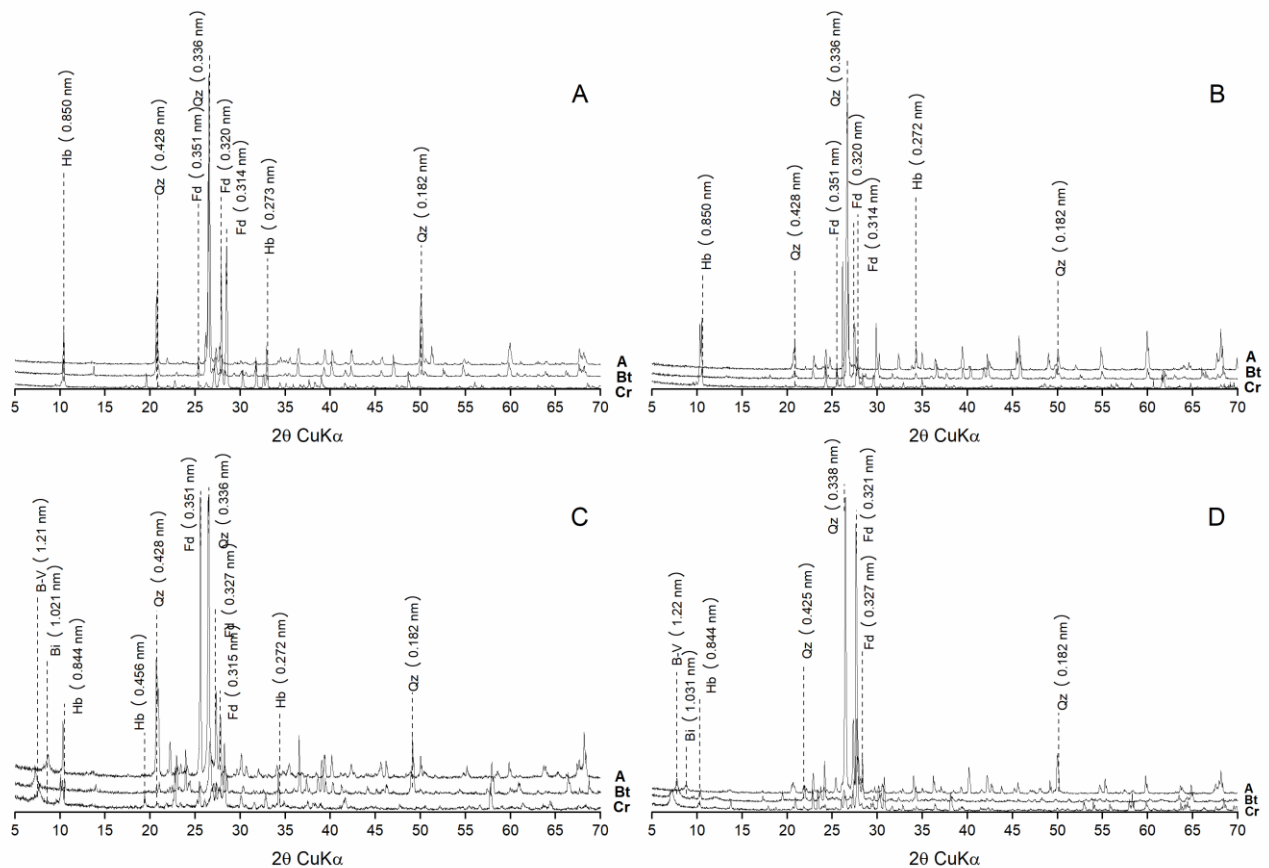
#### **4.2 Mineralogia da fração areia**

Os difratogramas da fração areia (Figura 8) apontaram os seguintes minerais nas amostras do P1: hornblenda, identificada a partir de picos a 0,838 e 0,270 nm; quartzo, com os principais picos a 0,425, 0,334 e 0,181 nm; e feldspatos, com os principais picos a 0,355, 0,320, 0,314 nm. As três fases foram na areia grossa e areia fina. Nos horizontes superficiais, foram observados picos de maior intensidade correspondentes ao quartzo e biotita, enquanto para a

hornblenda, a maior intensidade dos picos foram observadas nas amostras do saprolito Cr. Os picos dos feldspatos também foram mais intensos na amostra do saprolito. Feldspatos e hornblenda apresentaram picos mais intensos do que os de quartzo na fração areia fina.

O Perfil 2 também apresentou, em suas frações de areia, predomínio de hornblenda, quartzo e feldspatos. Também foi identificada biotita com valor “d” próximo a 1,01 nm, em todos os horizontes. no horizonte Cr, porém, esse mesmo pico passa a ter valores entre 1,2 e 1,3 nm, com notável assimetria. Esse comportamento indica a provável existência de um interstratificado biotita-vermiculita (B-V). (MOORE; REYNOLDS, 1997).

**Figura 8** – Difratomogramas das Frações Areia dos Perfis. (A) – P1-Areia Grossa; (B) – P1-Areia Fina; (C) – P2-Areia Grossa; (D) – P2-Areia Fina.



(Hb) – hornblenda; (Qz) – Quartzo; (Fd) – Feldspato; (Bi) – Biotita; (B-V) Biotita-Vermiculita.

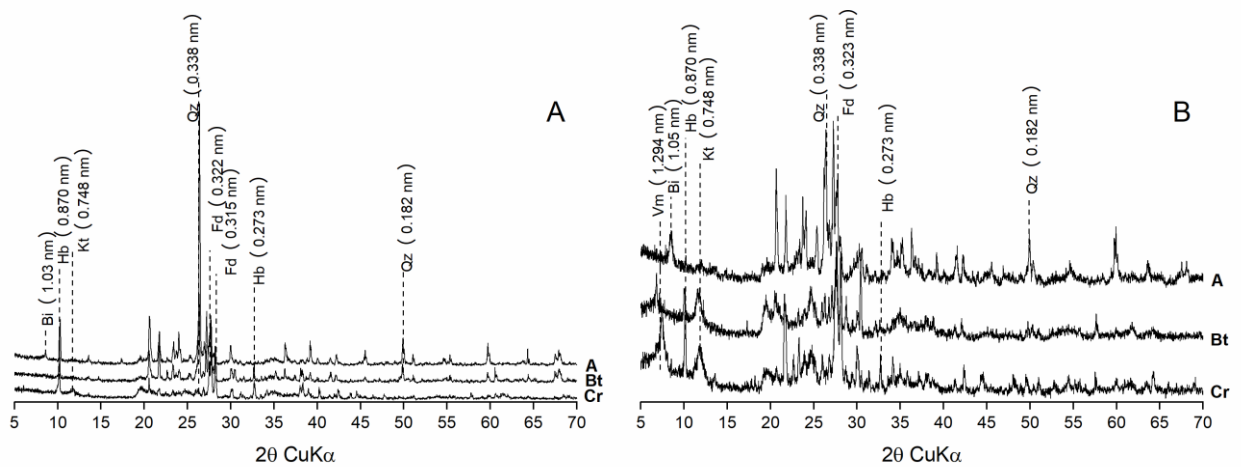
A biotita e o quartzo no P2 apresentam picos de maior intensidade no horizonte superficial, sendo que esta biotita estava presente apenas no horizonte A. Já os picos de feldspatos e de hornblenda apresentam maiores intensidades próximos à camada Cr. Estes comportamentos foram observados para as amostras da fração areia grossa e fina.

### 4.3 Mineralogia da fração silte

Os difratogramas obtidos a partir do pó da fração silte (Figura 9) apresentaram uma composição mineralógica com presença de minerais primários, assim como na fração areia, tendo os mesmos padrões: picos de maior intensidade relacionados à hornblenda e feldspatos na camada Cr, enquanto os picos de quartzo e biotita apresentam picos mais intensos no horizonte superficial A.

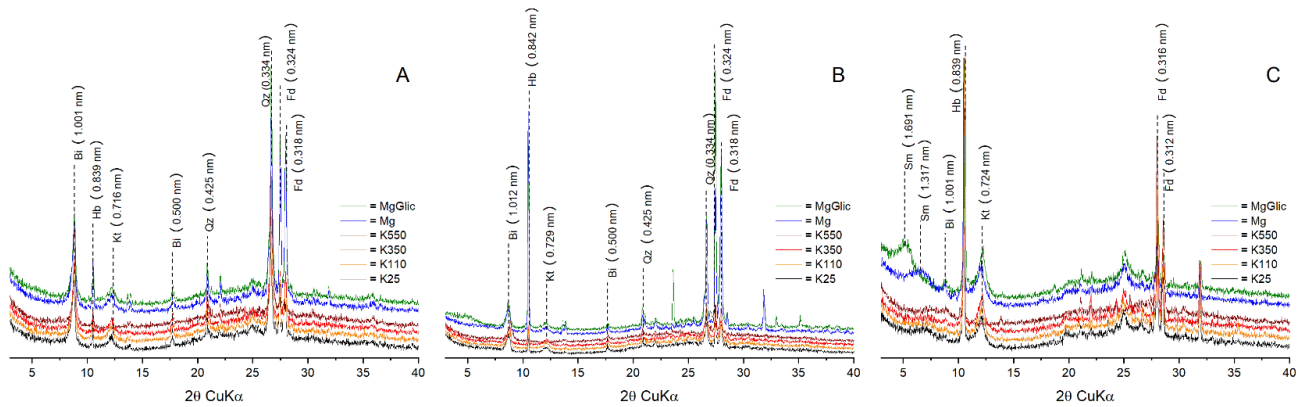
Foi observada também a presença de minerais secundários, a partir de picos próximos a 0,74 nm e 1,2 nm, associados caulinita e vermiculita, respectivamente. No Perfil 2, essas fases se encontram mais destacadas, e todos os difratogramas apresentam aspecto semelhante aos observados na fração argila (figura 12), com picos mais intensos na faixa de 3 a 15° 2θ e maior ruído. Os resultados das amostras da fração silte analisadas na forma de lâminas orientadas são apresentados nas figuras 10 e 11.

**Figura 9** – Difratogramas da Fração Silte dos Perfis. (A) – P1-Silte; (B) – P2-Silte.



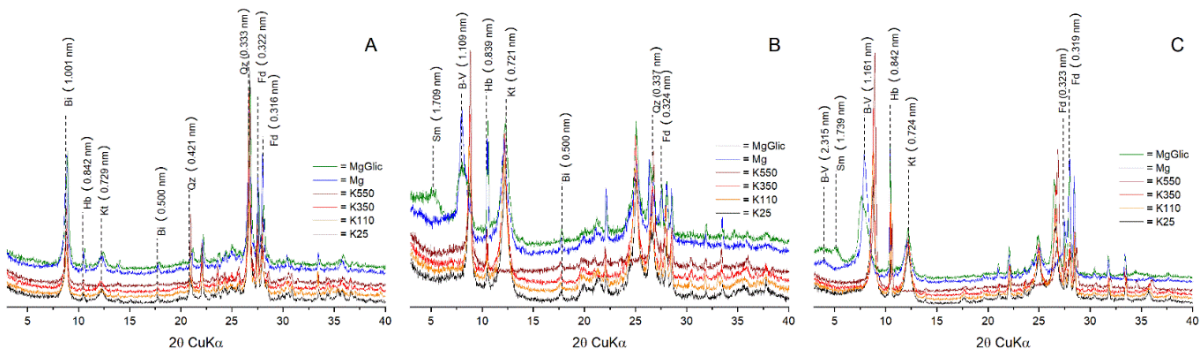
(Hb) – hornblenda; (Qz) – Quartzo; (Fd) – Feldspato; (Bi) – Biotita; (B-V) Biotita-Vermiculita; (Kt) – Caulinita.

**Figura 10** – Difratomogramas Orientados da Fração Silte do Perfil 1. (A) – Horizonte A; (B) – Horizonte Bt; (C) – Camada Cr.



(Hb) – hornblenda; (Qz) – Quartzo; (Fd) – Feldspato; (Bi) – Biotita; (B-V) Biotita-Vermiculita; (Kt) – Caulinita; (Sm) – Esmeclita.

**Figura 11** - Difratomogramas Orientados da Fração Silte do Perfil 2. (A) – Horizonte A; (B) – Horizonte Bt; (C) – Camada Cr.



(Hb) – hornblenda; (Qz) – Quartzo; (Fd) – Feldspato; (Bi) – Biotita; (B-V) Biotita-Vermiculita; (Kt) – Caulinita; (Sm) – Esmeclita.

Os padrões orientados da fração silte tornaram mais clara a visualização dos minerais secundários presentes. No Perfil 1, confirmou-se a presença da biotita com picos mais intensos no horizonte A, identificados por espaçamentos (d) próximos a 1,01 nm e 0,5 nm. Ainda no mesmo perfil, foi verificada também a ocorrência de fases esmeclíticas na camada Cr, que apresentou espaçamento (d) próximo a 1,4 nm no tratamento com saturação por Mg, seguido de deslocamento para 1.69 nm após saturação com etilenoglicol. A ocorrência da caulinita foi confirmada em ambos os horizontes e na camada Cr por meio do espaçamento (d) próximo a 0,72 nm, com colapso dos picos sob aquecimento a 550° C.



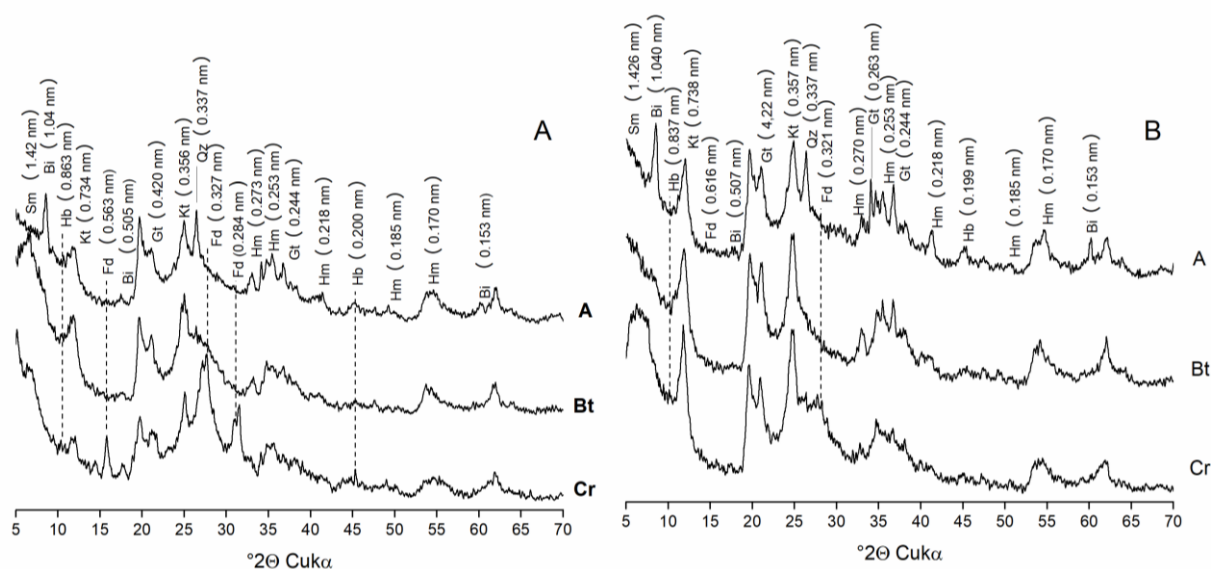
No Perfil 2, o horizonte A apresenta composição semelhante ao do Perfil 1, com destaque para o pico mais intenso da biotita (d) 1.01 nm. O horizonte subsuperficial Bt já apresenta fases esmectíticas neste perfil, assim como biotita interestratificada com vermiculita, semelhante à observada na fração areia. A fase caulinitica neste horizonte apresenta picos de maior intensidade quando comparada com a do perfil 1. Nos tratamentos da camada Cr, além da presença dos picos da fase esmectíticas há um pico que ocorre em ângulos baixos, com espaçamento (d) de aproximadamente 2,3 nm. Essa reflexão foi associada também à um interestratificado regular entre biotita e vermiculita.

## 4.4 Mineralogia da fração argila

### 4.4.1 Difração de raios-x

Inicialmente, a fração argila foi analisada na forma de pó e os resultados são apresentados na Figura 12. Em ambos os perfis, a fração argila apresentou diversas fases, desde minerais primários como quartzo, hornblenda, mica e anfibólios; filossilicatos, como caulinita e esmectita; e óxi-hidróxidos de ferro, como goethita e hematita.

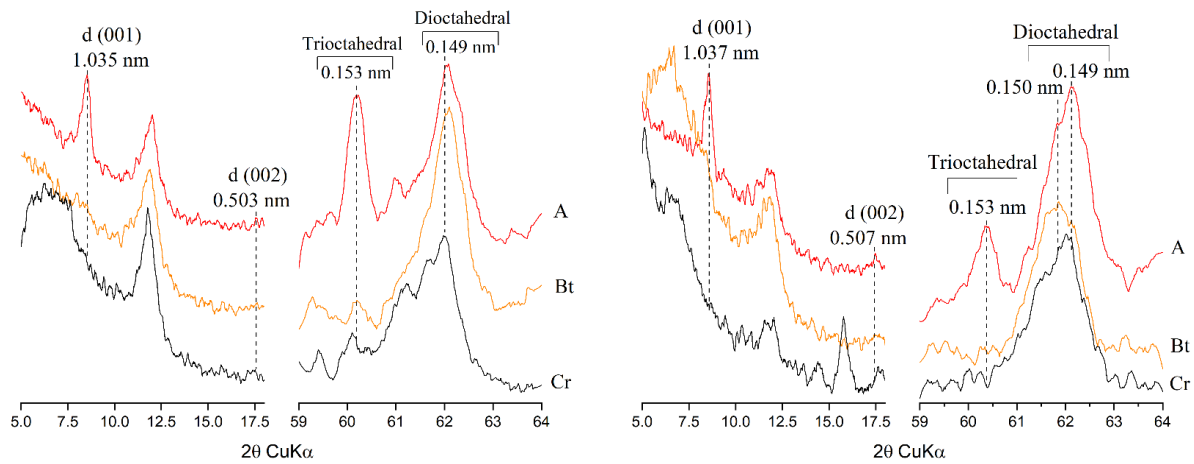
**Figura 12** – Difratomogramas não-orientados da Fração Argila dos Perfis. (A) – Perfil 1; (B) – Perfil 2.



(Hb) – hornblenda; (Qz) – Quartzo; (Fd) – Feldspato; (Bi) – Biotita; (Kt) – Caulinita; (Sm) – Esmectita; (Gt) – Goethita; (Hm) – Hematita.

A análise intervalo de 59 a 64° 2θ, para verificação dos planos (060) (Figura 13) constataram a presença de fases di (d = 0,149 nm) e trioctaedrais (d = 0,153 nm) nos horizontes superficiais de ambos os solos (DIXON, 1985).

**Figura 13** – Difratogramas não-orientados dos planos 060 da Fração Argila dos Perfis. (A) – Perfil 1; (B) – Perfil 2.

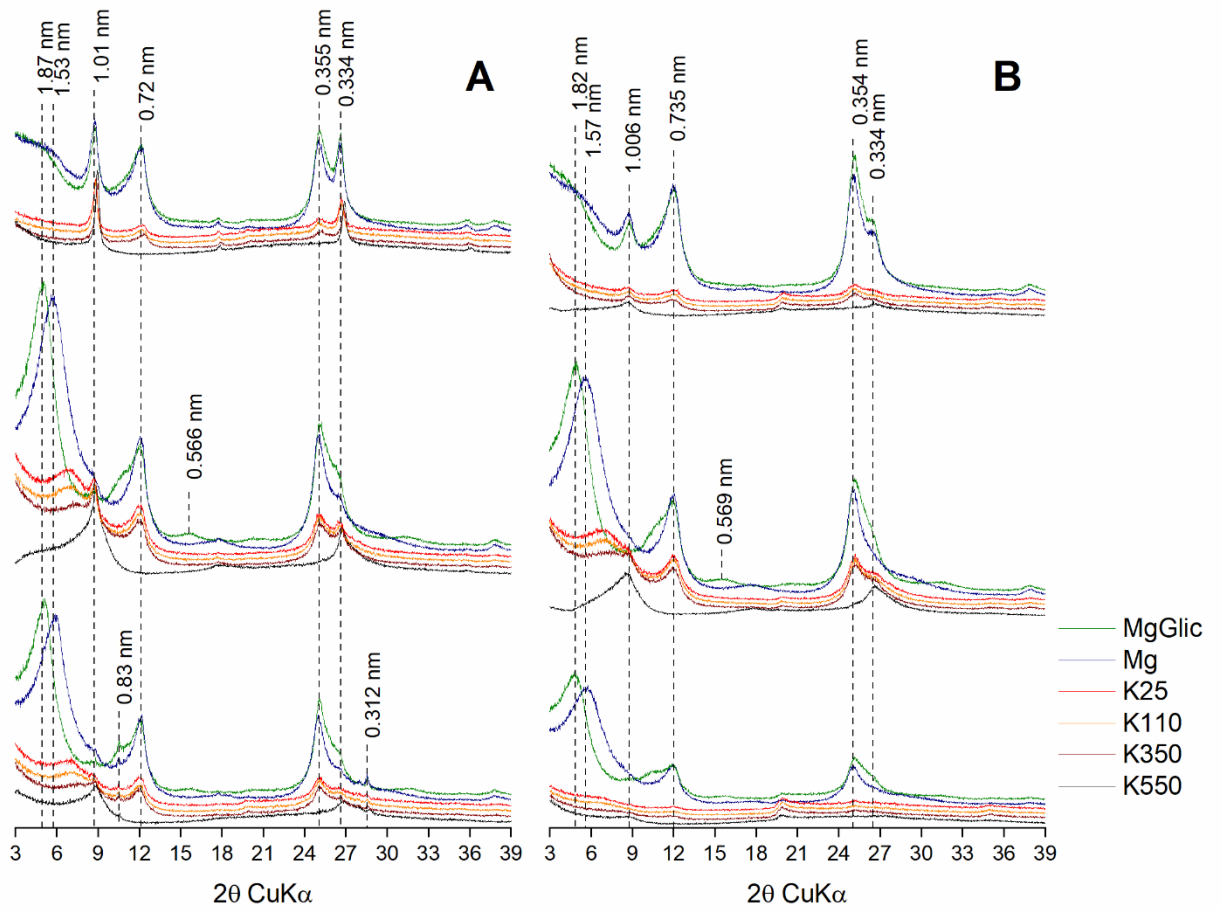


A ocorrência de fases trioctaedrais coincide com a picos basais próximos a 1,01 nm. Esse atributo, junto com a baixa relação entre as intensidades dos picos 001/002, confirma a presença de biotita no material (DIXON, 1985).

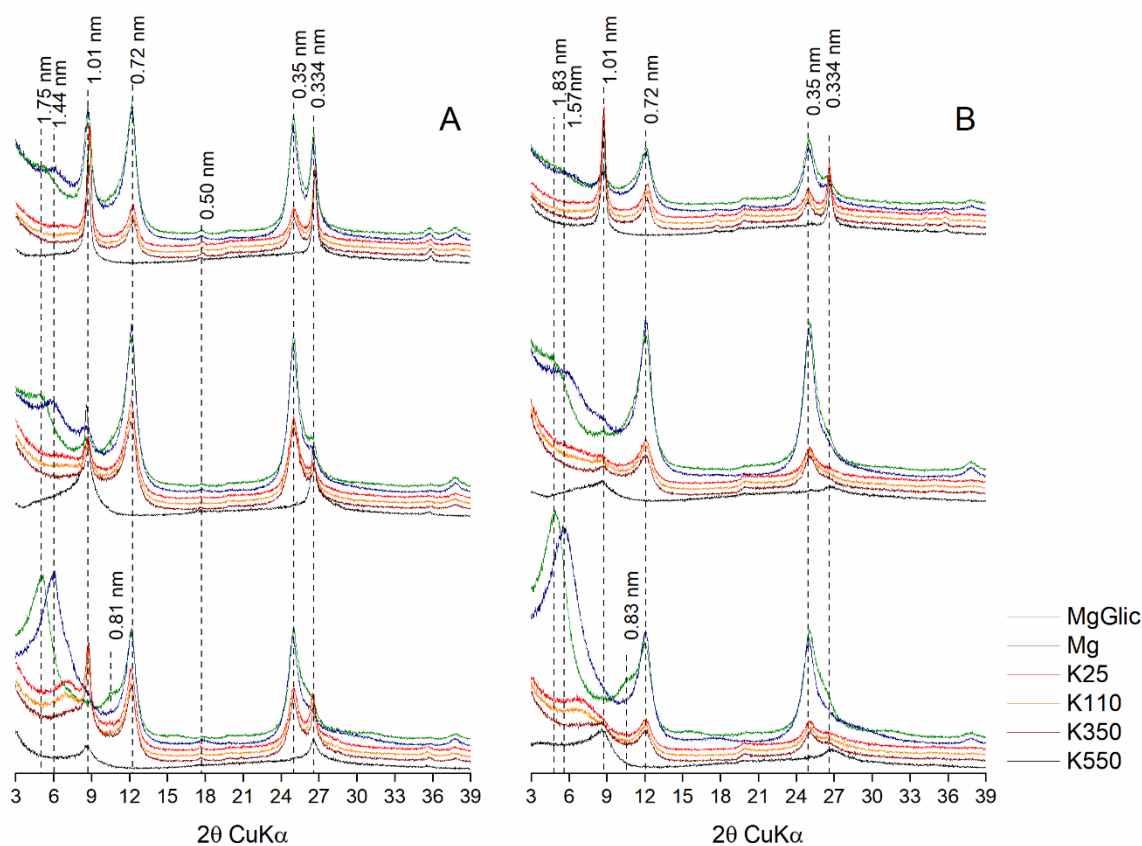
Os resultados correspondentes às amostras orientadas e seus respectivos tratamentos se encontram nas figuras 14 e 15. Os picos entre 1,4 e 1,5 nm, observados nas lâminas saturadas com Mg, exibiram comportamento expansivo após a solvatação com etilenoglicol, chegando até  $d=1,8$  nm. Este é um comportamento característico de minerais do grupo da esmectita, que também apresentaram colapso para  $d=1,01$  após os aquecimentos a 350 e 550°C (DIXON, 1985; MOORE; REYNOLDS 1997) algumas amostras chegaram a apresentar picos a 0,556 nm, corresponde ao plano 003 das esmectitas (MOORE; REYNOLDS 1997).

A presença de caulinita é observada pela ocorrência de picos em 7,2-7,3 (001) e 3,54 nm (002). A maioria das fases cauliniticas apresenta uma certa assimetria após a solvatação com etilenoglicol. Os aquecimentos a 550° indicam colapso total dos picos basais, confirmando a presença do mineral nas amostras. Minerais do grupo da mica foram identificados especialmente nos horizontes A, a partir de picos a 1,01 nm, nas amostras próximas ao Cr do Perfil 1, é possível encontrar dois picos a 0,83 e 0,312 nm, são ainda resquícios da hornblenda que não foram totalmente alterados.

**Figura 14** – Difratogramas orientados das lâminas do Perfil 1, sendo a ordem de cima para baixo: Horizonte A; Horizonte Bt; Camada Cr. (A) – Argila Total; (B) – Argila Fina.



**Figura 15** – Difratomogramas orientados dos planos do Perfil 2, sendo a ordem de cima para baixo: Horizonte A; Horizonte Bt; Camada Cr. (A) – Argila Total; (B) – Argila Fina.



#### 4.4.2 Modelagem dos difratogramas de raios-x

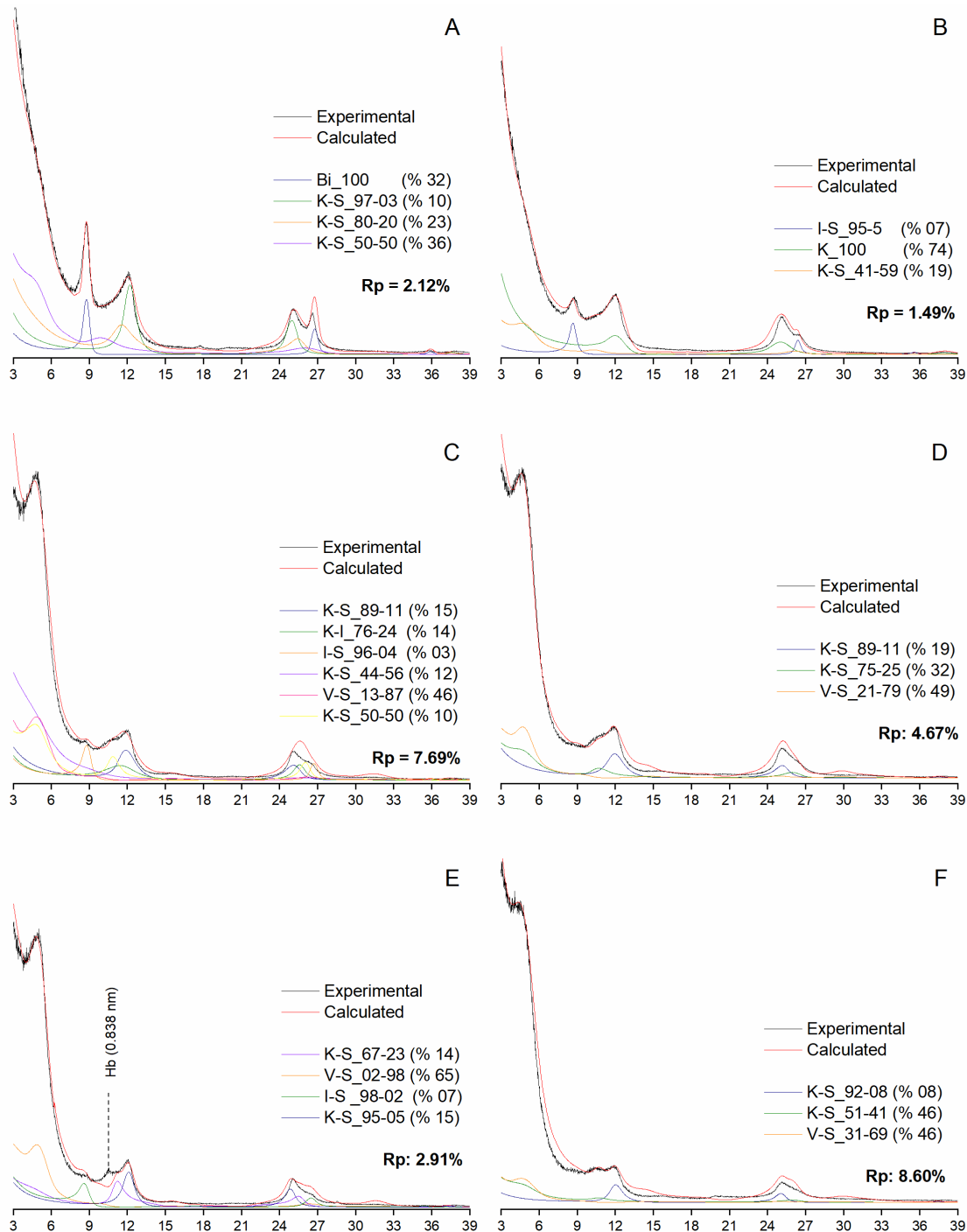
As modelagens das amostras orientadas foram realizadas para as frações argila total e argila fina sob solvatação com etilenoglicol. Os modelos calculados se encontram visíveis nas figuras 16 e 17. A principal fase interestratificada que ocorre em ambos os perfis é a caulinita-esmectita, com elevados teores de ferro, tanto nas camadas cauliniticas quanto nas esmectíticas. É importante notar que as fases descritas são do tipo interestratificados com ordenamento aleatório - R0, e algumas apresentam baixa cristalinidade e não possuem reflexões visíveis. Porém, são complementares às fases de maior cristalinidade, possibilitando um ajuste mais exato ao background em algumas regiões do difratograma. As tabelas 4 e 5 apresentam os atributos cristaloquímicos das fases inseridas nas modelagens.

É visível na fração argila total do horizonte A, perfil 1, a presença de uma fase que produz picos nas regiões entre 8 e 9° 2θ. Essa fase foi associada à biotita, confirmada pela presença de picos trioctadrais no intervalo correspondente aos picos 060 (figura 13). A fase se mostra com cristalinidade relativamente elevada, o que é confirmado pelos altos valores do número máximo e médio de camadas por domínio corente (Nmax e Nmed).

Ainda nos horizontes superficiais do Perfil 1, há predominância de fases interestratificadas caulinita-esmectita, com predominância de camadas cauliniticas (tabela 10). Na argila fina fica ainda mais evidente pela constatação de uma fase caulinitica pura, ainda que de baixa cristalinidade. No horizonte B e na camada Cr há um aumento da proporção de minerais esmectíticos nas camadas das fases descritas, assim como ocorre fases interestratificadas entre vermiculita e esmectitas.

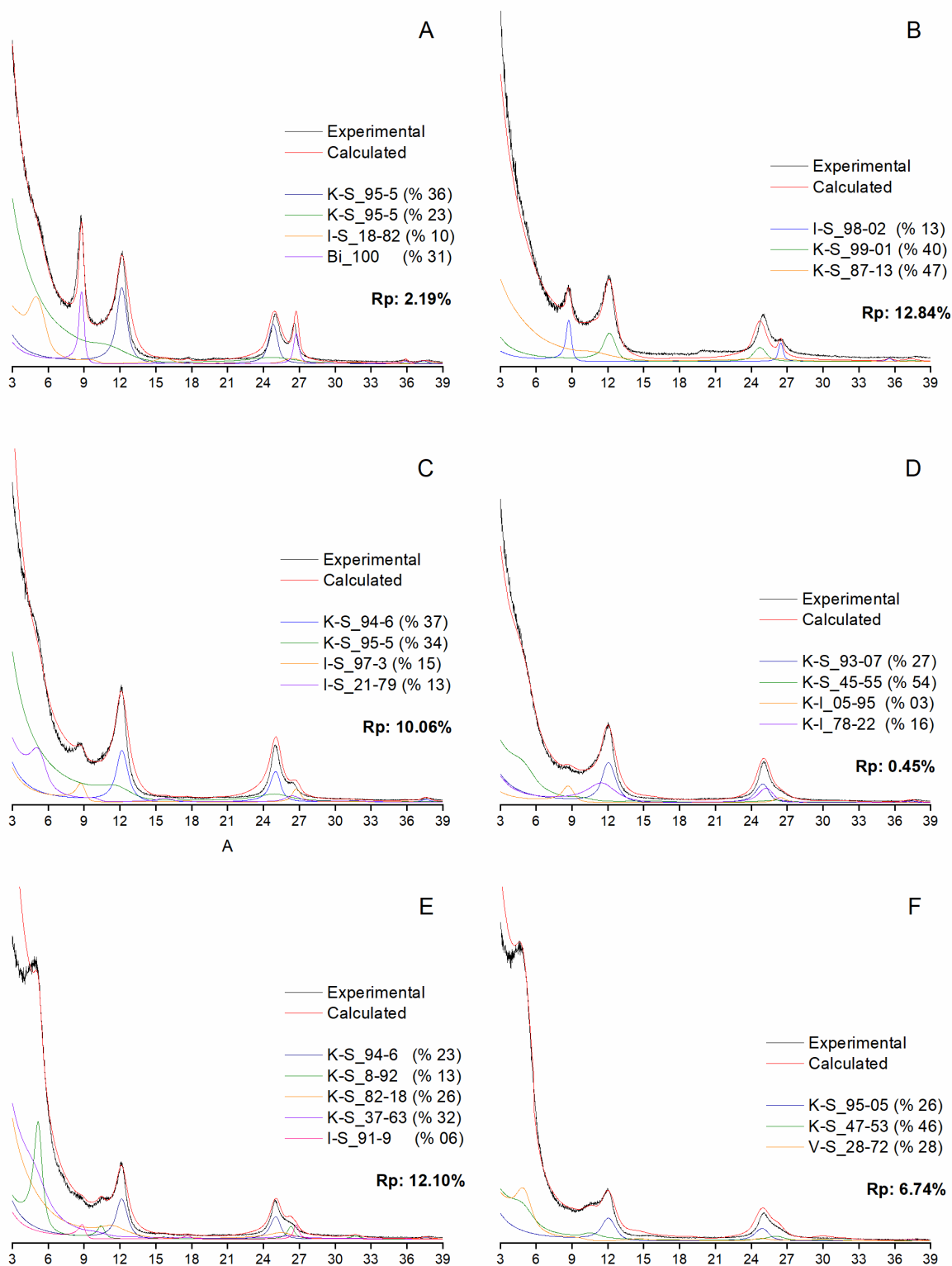
No perfil 2 também há ocorrência de biotita no horizonte A, porém, suas proporções são maiores que aquelas no Perfil 1. O Perfil 2 também se difere em relação à proporção e cristalinidade ( $N_{max}$  e  $N_{med}$ ) das fases com camadas cauliniticas nas amostras dos horizontes subsuperficiais. Há uma predominância de fases cauliniticas mais cristalinas em comparação à esmectita, há ocorrência de uma fase composta por vermiculita e esmectita interestratificadas, detectada apenas na amostra de argila fina da camada Cr.

**Figura 16** – 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) – Camada Cr-Total; (F) – Camada Cr-Fina.



(Bi) – Biotita; (K-S) – Interstratificado Caulinita-Esmectita; (K-I) – Interstratificado Caulinita-Ilita; (I-S) – Interstratificado Ilita-Esmectita; (V-S) – Interstratificado Vermiculita-Esmectita.

**Figura 17** – 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) – Camada Cr-Total; (F) – Camada Cr-Fina.



(Bi) – Biotita; (K-S) – Interestratificado Caulinita-Esmectita; (K-I) – Interestratificado Caulinita-Ilita; (I-S) – Interestratificado Ilita-Esmectita; (V-S) – Interestratificado Vermiculita-Esmectita.

**Tabela 4** – 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
<b>Perfil 1 - Mais Seco</b>												
A-Total	Bi	100	10.01	-	-	-	-	1.6	0.79	18	13.5	32.17
	K-S	97-03	7.15	16.9	0.67	0.98	-	-	-	19	7	10.36
	K-S	80-20	7.15	16.9	0.62	0.92	-	-	-	21	3	22.79
	K-S	50-50	7.15	16.9	0.68	0.93	-	-	-	3	2.1	34.68
A-Fina	I-S	95-05	10.1	16.9	-	1.3	-	1.74	0.98	28	11.9	6.59
	K	100	7.15	-	0.06	-	-	-	-	10	3	73.99
	K-S	41-59	7.15	16.9	0.12	0.44	-	-	-	5	3	19.41
Bt-Total	K-S	89-11	7.18	16.9	0.58	1.11	-	-	-	13	8	15.18
	K-I	76-24	7.15	10	0.29	-	-	2.37	0.9	22	6	13.62
	I-S	96-04	10	16.9	-	0.88	-	1.74	0.8	17	6.3	3.11
	K-S	44-56	17.5	7.15	0.44	1.24	-	-	-	3	1	11.67
	V-S	13-87	16.9	14.32	-	1	1.29	-	-	3	1.9	46.30
	K-S	50-50	7.15	16.9	0.32	1.74	-	-	-	14	3.9	10.12
Bt-Fina	K-S	81-11	7.16	16.9	0.66	1.12	-	-	-	20	4.6	19.42
	K-S	75-25	7.16	16.9	0.43	0.82	-	-	-	6	3.8	31.66
	V-S	79-21	18	14.3	-	0.75	0.58	-	-	4	1.4	48.92
Cr-Total	K-S	67-23	7.28	16.9	0.82	0.69	-	-	-	23	6.3	15.56
	K-S	95-05	7.2	16.9	0.08	1.74	-	-	-	25	6	15.02
	V-S	02-98	16.9	11	-	1.49	1.24	-	-	4	1.3	64.72
	I-S	98-02	10.1	16.9	-	0.75	-	1.27	0.52	14	3.4	6.71
Cr-Fina	K-S	92-08	7.18	16.9	0.77	0.66	-	-	-	24	9.9	8.05
	K-S	51-41	7.18	16.9	0.76	0.77	-	-	-	9	1.9	45.64
	V-S	31-69	18	14.32	-	0.43	0.91	-	-	3	1.6	46.31

(Bi) – Biotita; (K-S) – Interestratificado Caulinita-Esmectita; (K-I) – Interestratificado Caulinita-Ilita; (I-S) – Interestratificado Ilita-Esmectita; (V-S) – Interestratificado Vermiculita-Esmectita.



**Tabela 5** – Dados das modelagens das amostras solvatadas com etilenoglicol da fração argila total e fina do Perfil 2.

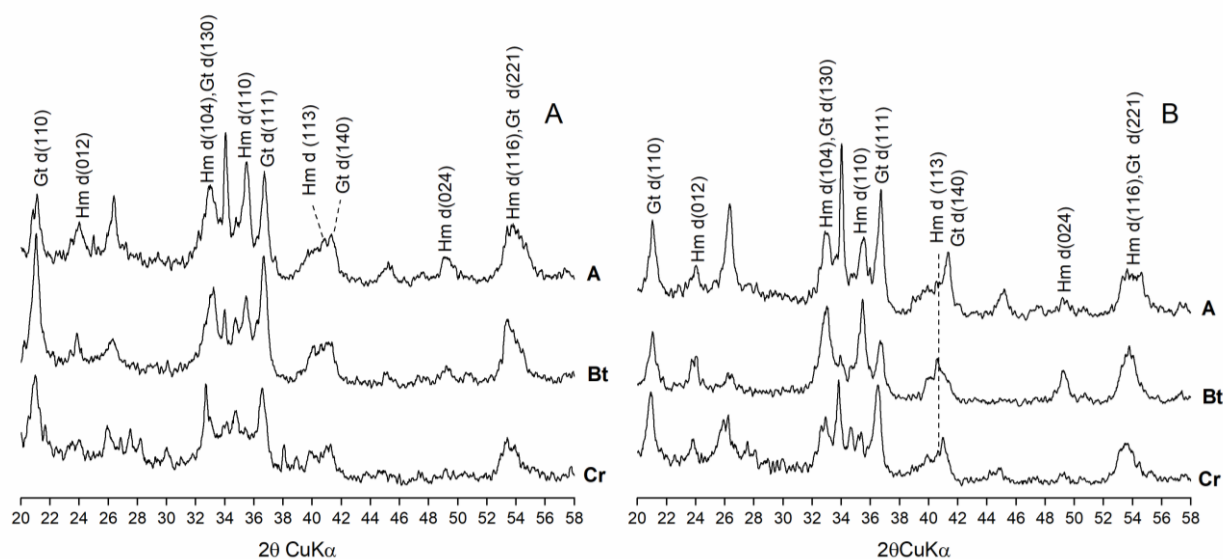
Amostra	Mineral	% Camadas	d001A	d001B	Fe caul.	Fe esm	Fe verm	Fe Ili	K Ili	Nmax	Nmed	% Final
<b>Perfil 2 - Mais Úmido</b>												
A-Total	K-S	95-05	7.15	16.9	0.49	1.16	-	-	-	20	12.8	12.54
	K-S	95-05	7.15	16.9	0.49	1.16	-	-	-	20	12.8	20.04
	K-S	95-05	7.15	16.9	0.49	1.16	-	-	-	20	12.8	3.48
	K-S	95-05	7.15	16.9	0.5	1.21	-	-	-	4	1.3	23.00
	Bi	100	10	-	-	-	-	1.7	0.55	24	8.8	30.84
	I-S	18-82	16.9	10	-	0.35	-	0.41	0.63	4	2.1	10.11
A-Fina	I-S	98-02	10.1	16.9	-	0.76	-	1.74	0.93	25	10.5	13.45
	K	100	7.2	16.9	0.34	-	-	-	-	14	6	39.91
	K-S	87-13	7.15	16.9	0.43	0.92	-	-	-	4	1.3	46.64
Bt-Total	K-S	94-06	7.15	16.9	0.79	1.74	-	-	-	22	6.8	22.53
	K-S	94-06	7.15	16.9	0.79	1.74	-	-	-	22	6.8	15.30
	K-S	95-05	7.15	16.9	0.89	1.47	-	-	-	9	1.3	34.21
	I-S	27-03	10.01	16.9	-	1.74	-	1.01	0.76	15	5	14.80
	I-S	21-79	16.9	10.01	-	1.01	-	1.4	0.65	6	2	13.16
Bt-Fina	K-S	93-07	7.18	16.9	0.78	1.04	-	-	-	15	8.4	26.66
	K-S	45-55	7.18	16.9	0.01	0.64	-	-	-	3	2	53.94
	K-I	05-95	10.1	7.18	0.14	-	-	2.41	0.72	12	3.9	2.84
	K-I	78-22	7.18	10.1	0.71	-	-	1.71	0.81	12	8.9	16.56
Cr-Total	K-S	94-06	7.15	16.9	0.32	1.23	-	-	-	21	7.8	22.87
	K-S	08-92	16.9	7.15	0.79	1.53	-	-	-	15	2.8	13.05
	K-S	82-18	7.15	16.9	0.32	0.58	-	-	-	12	1.7	26.10
	K-S	37-63	16.9	7.15	0.44	0.63	-	-	-	4	1.1	32.30
	I-S	91-09	10.01	16.9	-	0.9	-	0.37	0.79	18	6.1	5.69
Cr-Fina	K-S	95-05	7.18	16.9	0.12	0.75	-	-	-	14	6	24.45
	K-S	47-53	7.15	16.9	0.56	0.47	-	-	-	6	2.1	50.40
	V-S	28-72	17.9	14.32	-	0.59	0.43	-	-	5	1.5	25.15

(Bi) – Biotita; (K-S) – Interestratificado Caulinita-Esmectita; (K-I) – Interestratificado Caulinita-Ilita; (I-S) – Interestratificado Ilita-Esmectita; (V-S) – Interestratificado Vermiculita-Esmectita.

#### 4.4.3 Concentrado de óxi-hidróxidos de ferro

Hematita e goethita foram os óxi-hidróxidos de ferro dominantes na fração argila (Figura 14). A presença de goethita foi confirmada a partir dos picos (110) a 0.42 nm, (111) a 0.245 nm e (140) a 0.218 nm. Já a hematita foi identificada a partir dos picos (012) a 0.372 nm, (110) a 0.252 nm, (113) a 0.220 nm e (024) a 1.85 nm (DIXON, 1985; MOORE; REYNOLDS, 1997).

**Figura 18** – Difratogramas não-orientados da Fração Argila após concentração dos óxi-hidróxidos de ferro. (A) – Perfil 1; (B) – Perfil 2.



(Gt) – Goethita; (Hm) – Hematita.

Através da medição das áreas dos picos nos planos (110) da goethita e (012) da hematita, foi possível estimar a proporção Hm/Gt.

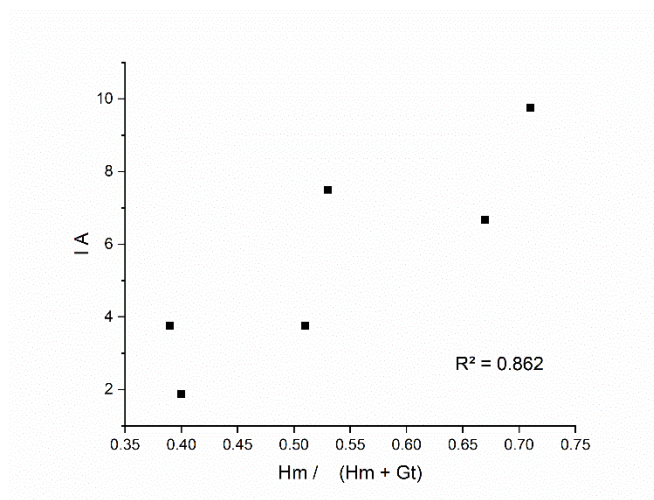
**Tabela 6** – Características cristalográficas dos óxi-hidróxidos de ferro.

Horizonte	DMC				SI		Hm / (Hm + Gt)
	Gt (110)	Gt (111)	Hm (110)	Hm (012)	Gt	Hm	
	0.42	0.245	2.52	0.372			
	nm				mol mol-1		
<b>Perfil 1</b>							
A	29.76	24.52	30.37	19.62	0.16	0.09	0.67
Bt	30.40	18.84	18.13	9.58	0.16	0.09	0.39
Cr	17.34	10.49	8.93	5.42	0.16	0.10	0.40
<b>Perfil 2</b>							
A	32.36	19.82	29.69	21.45	0.16	0.09	0.53
Bt	24.83	17.67	22.92	12.47	0.16	0.09	0.71
Cr	27.43	20.62	18.41	17.80	0.16	0.09	0.51

(DMC) – Diâmetro médio do cristalito; (SI) – Substituições Isomórficas.

A proporção hematita/goethita no Perfil 1 ficou abaixo de 0,5 nos horizontes subsuperficiais, enquanto no horizonte A valor foi de 0,67. No Perfil 2, todas as amostras apresentaram valores acima de 0,5, e o sendo o maior valor foi no horizonte Bt. A proporção Hm/Gt apresentou uma alta correlação com o índice de avermelhamento, que é calculado a partir dos valores e cromas dos horizontes (equação 5).

**Figura 19** – Correlação entre os teores de ferro extraídos por ditionito e o índice de avermelhamento do solo.



(Hm/Hm+Gt) – Relação hematita/goethita; (IAV) – Índice de avermelhamento.

N substituição isomórfica de ferro por alumínio, o teor de mol fracional de 0.16 na goethita equivale aproximadamente 9.68 % de  $Al_2O_3$  em sua composição, enquanto o teor de 0.9 na hematita equivale a 5.94 %. (tabela 6).

A relação entre os valores do diâmetro médio do cristal dos planos (110) e (111) da goethita apresentou valores acima 1, isso indica que o mineral possui um crescimento preferencial na direção z, característico de cristais aciculares. Os valores do DMC da hematita foram menores que o da goethita, suas relações foram superiores a 1, indicando que as hematitas presentes apresentam cristais em formas de placas (DICK, 1986; INDA JUNIOR; KAMPF, 2000; SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; KÄMPF, 1988).

#### 4.4.4 Extrações com DCB e OAA e Semiquantificação elementar na fração argila

Os valores de Fed no Perfil 1 (tabela 7) apresentaram um decréscimo conforme a profundidade do solo, tendo seu maior valor (75,30 g kg<sup>-1</sup>) no horizonte A e o menor valor (39,01 g kg<sup>-1</sup>) na camada Cr. No Perfil 2, o maior valor ocorre no horizonte subsuperficial Bt (94,92 g kg<sup>-1</sup>), enquanto o menor ocorre na camada Cr (61,63 g kg<sup>-1</sup>), assim como no Perfil 1. Os valores do índice de avermelhamento também foram correlacionados junto às extrações seletivas de ferro por suas propriedades se correlacionarem.

Os valores de Feo em ambos os solos ficaram abaixo de 3 g kg<sup>-1</sup>, com exceção do horizonte A do Perfil 2, cujo valor foi de 7,80 g kg<sup>-1</sup>. A relação Feo/Fed foi correlacionada com o valor de Fe total obtido pela semiquantificação elementar. Os valores de Feo/Fed ficaram em geral abaixo de 0.05, com exceção do horizonte A do Perfil 2.

**Tabela 7** -Extrações seletivas de ferro.

Horizonte	Fe <sub>d</sub> g kg <sup>-1</sup>	Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>T</sub>	Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>d</sub> /Fe <sub>T</sub>	IAV
<b>Perfil 1 - Mais Seco</b>						
A	75.3	2.19	131.02	0.029	0.575	6.7
Bt	67.96	1.14	144.19	0.017	0.471	3.8
Cr	39.01	1.04	88.33	0.027	0.442	1.9
<b>Perfil 2 – Mais Úmido</b>						
A	82.02	7.8	123.8	0.095	0.662	7.5
Bt	94.92	2.54	155.94	0.027	0.609	9.8
Cr	61.73	1.98	136.35	0.032	0.453	3.8

(Fe<sub>d</sub>) – Ferro extraído por DCB; (Fe<sub>o</sub>) – Ferro extraído por oxalato; (Fe<sub>T</sub>) – Ferro total; (IAV) – Índice de avermelhamento.

Os teores de SiO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nos dois solos (Tabela 8), são próximos no horizonte subsuperficial e na camada Cr.

**Tabela 8** -Semi quantificação elementar da fração argila total dos perfis.

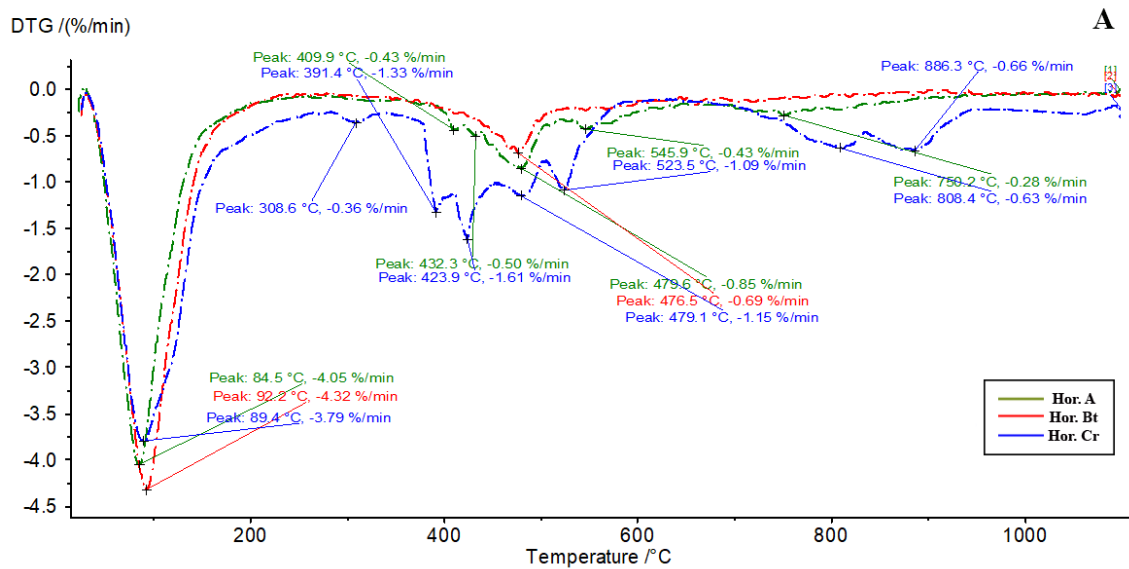
Hor.	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
<b>Perfil 1 - Mais Seco</b>											
A	4.99	1.51	18.47	31.38	8.81	1.40	1.16	1.16	0.27	13.10	0.01
Bt	3.86	1.42	18.89	36.58	6.95	0.48	1.12	1.15	0.13	14.22	0.01
Cr	10.47	1.48	13.46	26.71	17.71	0.21	1.22	0.60	0.12	8.83	0.00
<b>Perfil 2 - Mais Úmido</b>											
A	5.44	1.50	11.75	18.29	4.52	2.23	1.68	1.25	0.34	20.89	0.01
Bt	3.90	0.88	19.14	30.15	4.21	0.45	0.81	1.11	0.10	15.59	0.01
Cr	6.05	2.30	17.07	33.00	8.73	0.51	1.85	1.13	0.14	13.64	0.01

#### 4.4.5 Análises térmicas (TG)

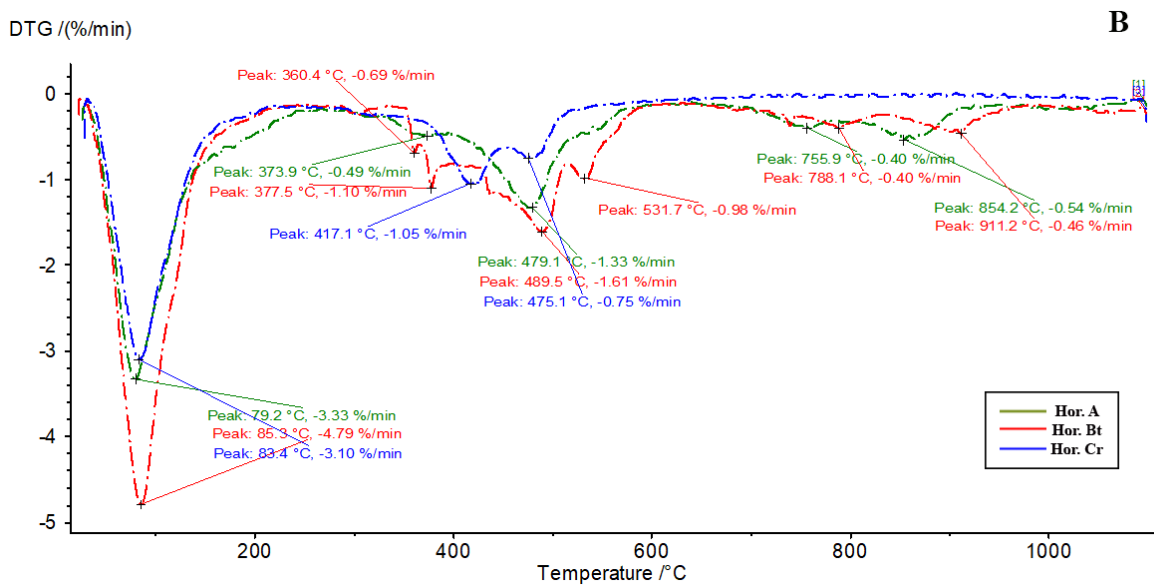
A partir da curva experimental TG foi feito o procedimento de derivação para obter a curva DTG das amostras e assim verificar os principais picos correspondentes a eventos de perda de massa. As curvas de DTG se encontram nas figuras 20, 21, 22 e 23, e de forma geral, apresentam dois eventos principais de perda de massa: o primeiro ocorre entre 80 e 90° C e está relacionado à perda de água de hidratação das camadas expansivas, o segundo ocorre entre 460 e 480° C sendo associado a processos de desidroxilação mineral. As amostras correspondentes à fração argila total possuem outros picos de perda de massa em menor intensidade, enquanto nas amostras de argila fina apenas são visíveis os dois principais. Esmectitas geralmente apresentam picos de desidroxilação entre 550-650° enquanto caulinitas são próximos a 550°

(KARATHANASIS; HAJEK, 1982). Os picos observados nas amostras (460 e 480°) foram associadas às camadas caulíníticas. A posição incomum em temperaturas mais baixas pode ter sido ocasionada pela atmosfera de N<sub>2</sub>.

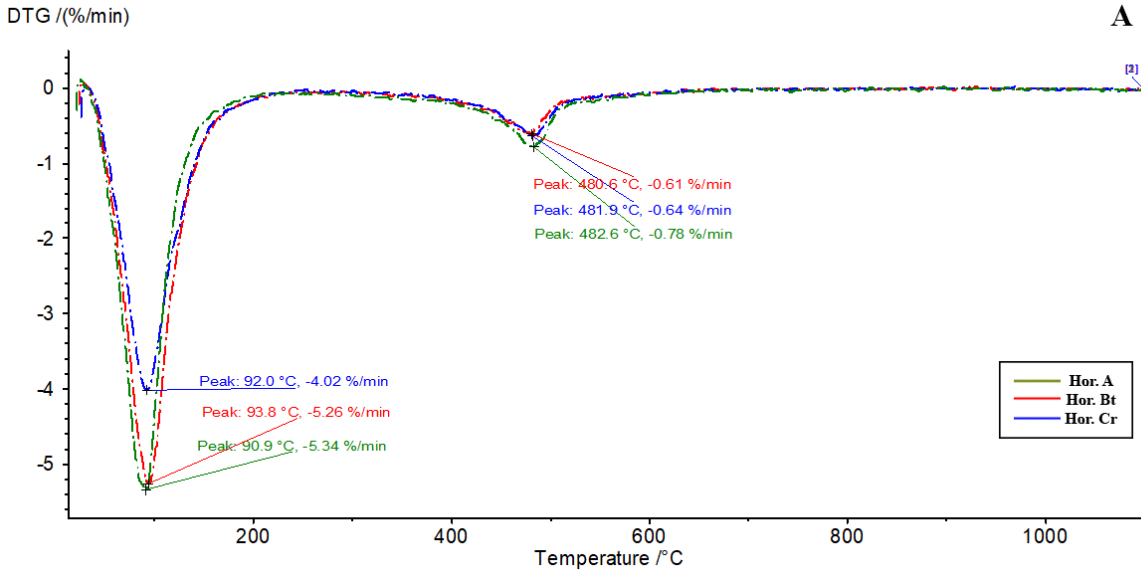
**Figura 20** – Curva de DTG e picos de perda de massa da fração argila total do Perfil 1.



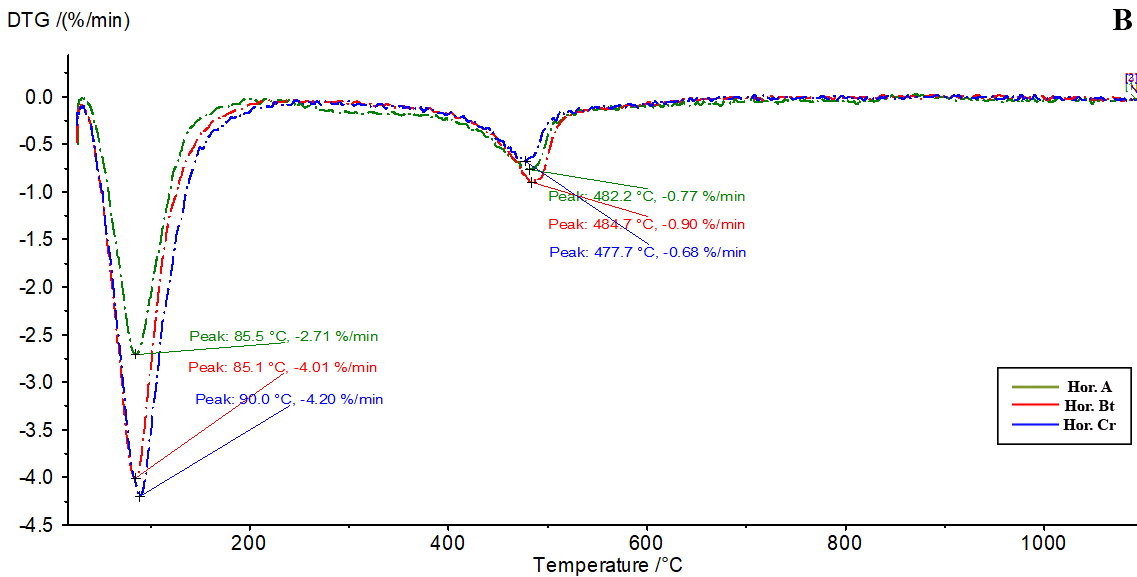
**Figura 21** – Curva de DTG e picos de perda de massa da fração argila total do Perfil 2.



**Figura 22** – Curva de DTG e picos de perda de massa da fração argila fina do Perfil 1.



**Figura 23** – Curva de DTG e picos de perda de massa da fração argila fina do Perfil 2.



A partir dos pontos de inflexões das curvas de TG, foi feita a quantificação de perda de massa para os dois eventos principais, sendo o primeiro associado à água de hidratação e o segundo à água estrutural das fases minerais (MACKENZIE, 1970). Os valores se encontram na tabela 9.

**Tabela 9** – Teores em % de Água de hidratação e Água estrutural (Associada a eventos de desidroxilação) das fases minerais presentes na fração argila total e argila fina.

<b>Argila / Horizonte</b>	<b>Água de hidratação (%) 80 - 90° C</b>	<b>Água estrutural (%) 460 - 480° C</b>
<b>Perfil 1 - Mais Seco</b>		
A – Total	14.42	4.42
Bt – Total	17.13	3.5
Cr – Total	17.42	3.24
A – Fina	17.19	3.64
Bt – Fina	15.42	3.32
Cr – Fina	17.87	2.99
<b>Perfil 2 - Mais Úmido</b>		
A – Total	13.71	10.91
Bt – Total	18.14	9.34
Cr – Total	12.44	3.56
A – Fina	9.7	5.08
Bt – Fina	14.27	5.19
Cr – Fina	16.12	3.76

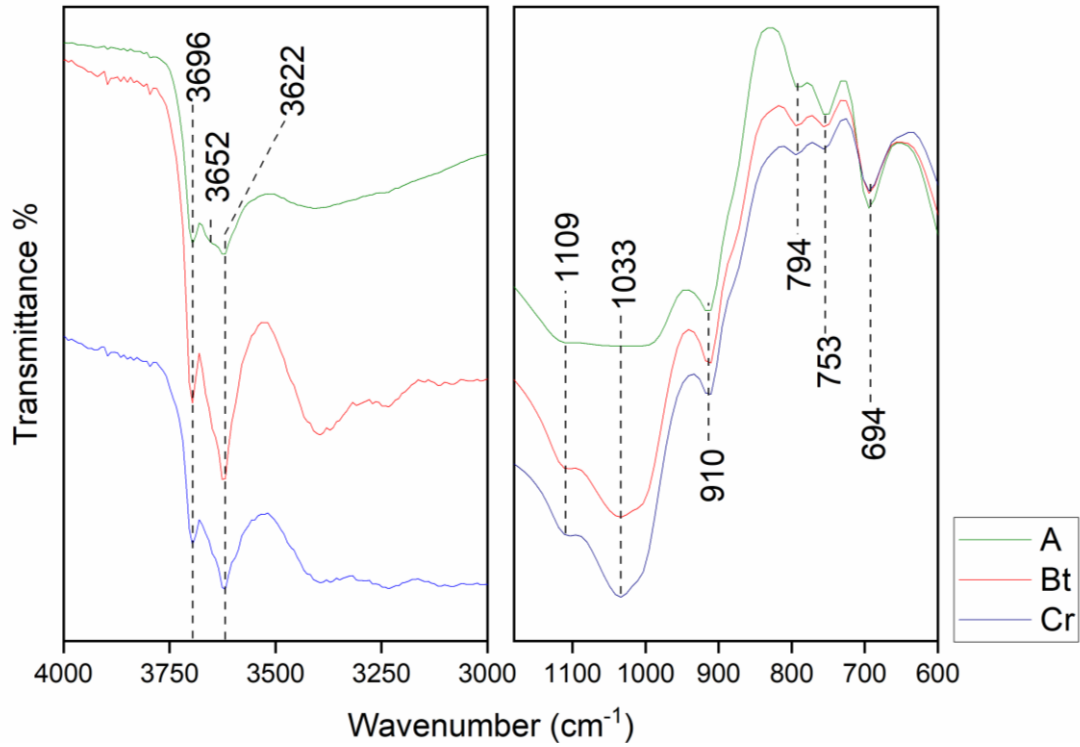
Em ambos os perfis, os teores de água de hidratação são semelhantes. Eles tendem a ser menores no horizonte A, crescendo em profundidade. Os teores de água estrutural têm um comportamento inverso, sendo maiores nos horizontes superficiais, o perfil 2 apresenta teores de água estrutural maiores que o perfil 1, chegando até 10.9% no horizonte A. No perfil 1, todas as amostras apresentaram valores abaixo dos 5%.

#### **4.4.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros de FTIR das frações argila total e fina auxiliam o entendimento da estrutura das fases minerais presentes, sendo complementares aos resultados obtidos por DRX e TG. Os dados estão apresentados em duas faixas específicas do espectro.

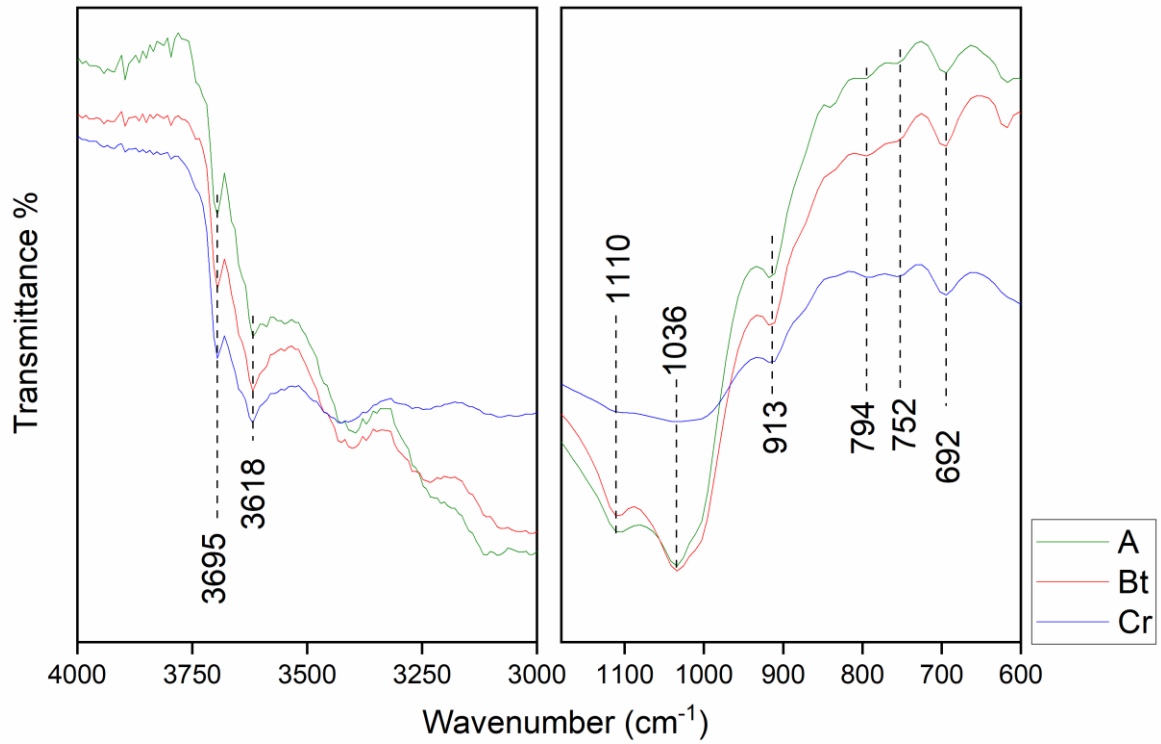
A primeira fica entre 3000 e 4000 cm<sup>-1</sup>, região de estiramento dos grupos OH para minerais do grupo da esmectita e/ou caulinita. A outra faixa principal 600 a 1200 cm<sup>-1</sup>, corresponde aos estiramentos e dobramentos das ligações Al-OH. Os espectros são apresentados nas figuras 24, 25, 26 e 27.

**Figura 24** – Espectros de FTIR nas regiões de estiramento dos grupos OH (3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) e dobramentos dos grupos OH (600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ ). Amostra correspondente à argila total do Perfil 1.

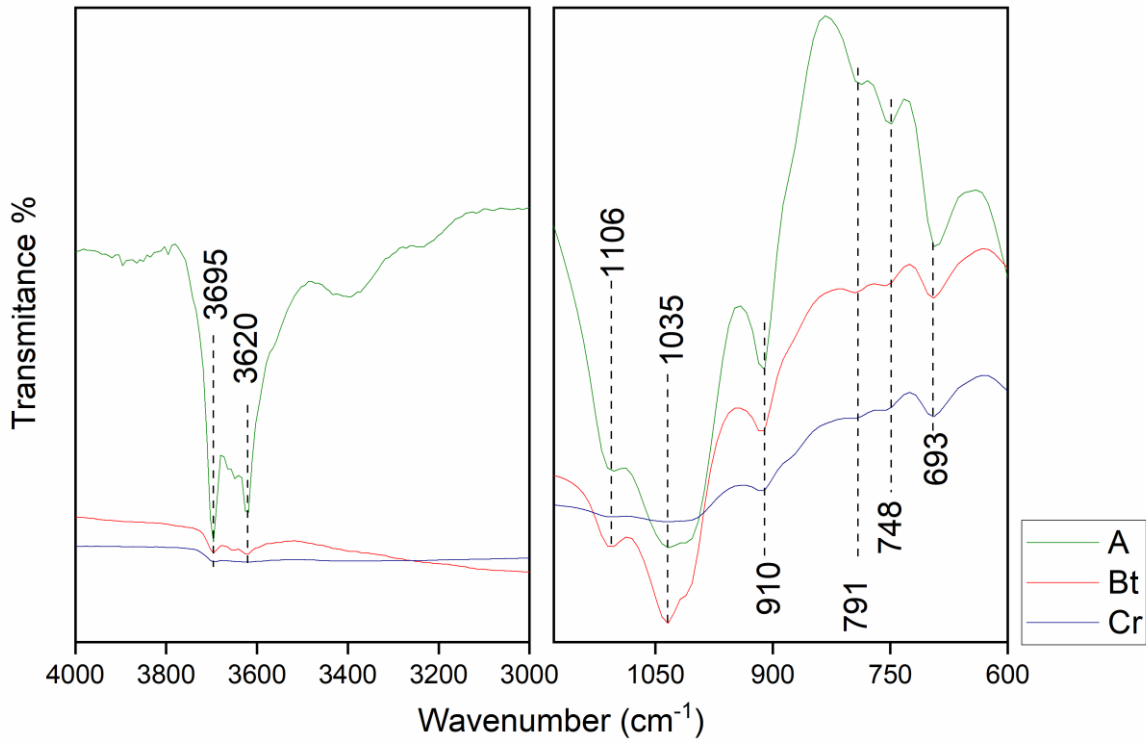




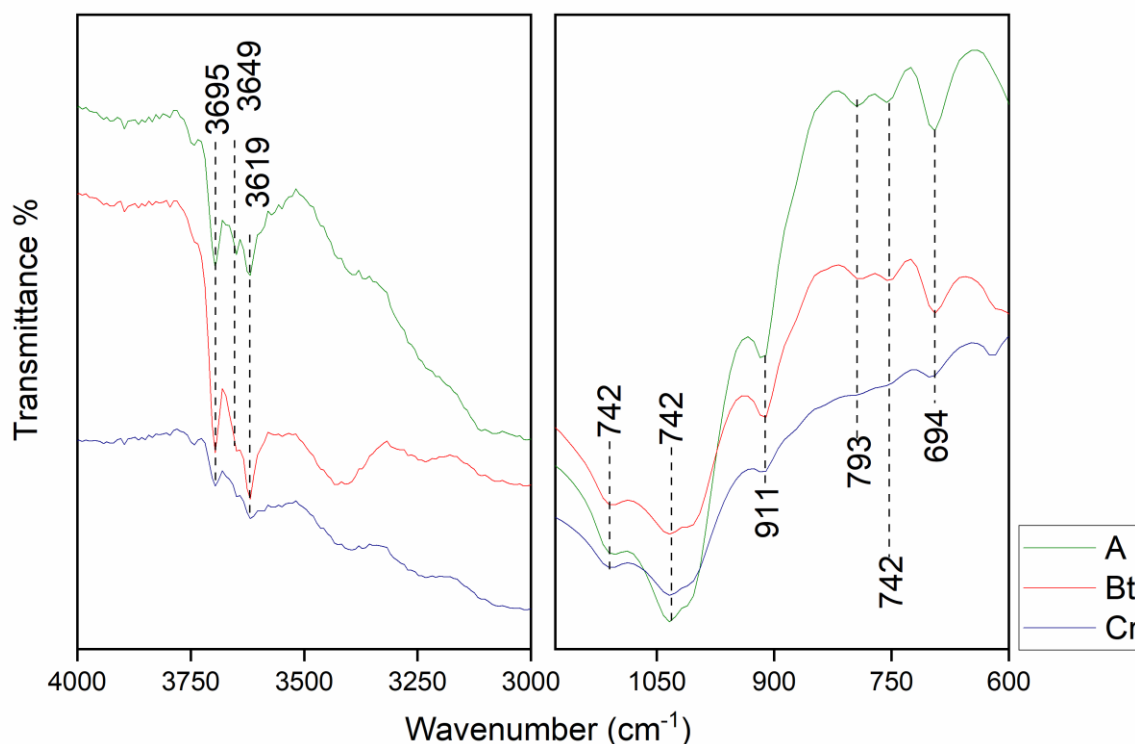
**Figura 25** – Espectros de FTIR nas regiões de estiramento dos grupos OH (3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) e dobramentos dos grupos OH (600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ ). Amostra correspondente à fração argila fina do Perfil 1



**Figura 26** – Espectros de FTIR nas regiões de estiramento dos grupos OH (3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) e dobramentos dos grupos OH (600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ ). Amostra correspondente à fração argila total do Perfil 2.



**Figura 27** – Espectros de FTIR nas regiões de estiramento dos grupos OH (3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) e dobramentos dos grupos OH (600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ ). Amostra correspondente à fração argila fina do Perfil 2.



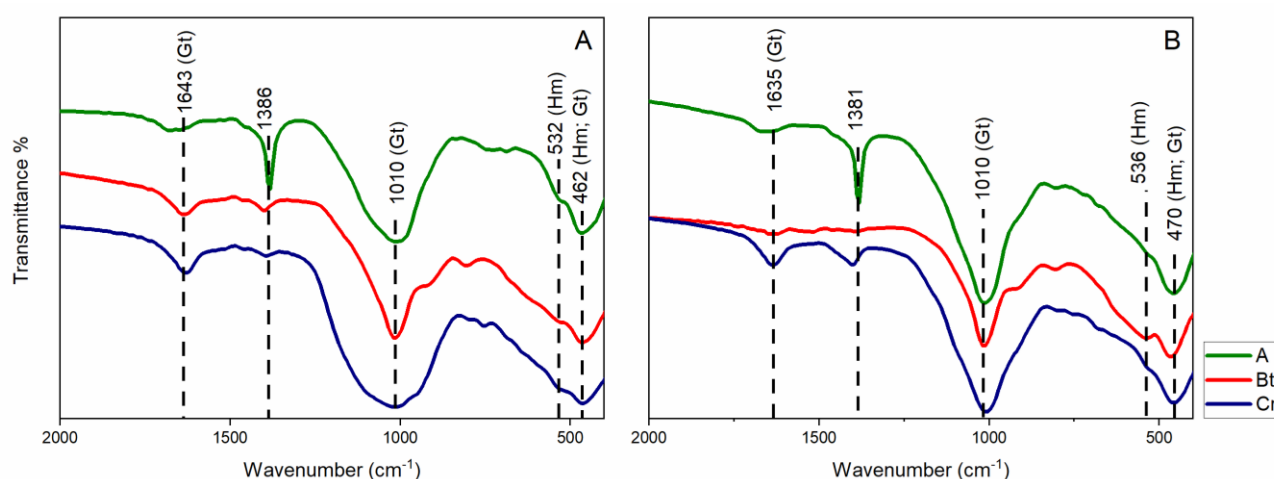
A caulinita e os minerais do grupo da esmectita podem ser diferenciadas a partir dos espectros de FTIR, em virtude de a caulinita possuir hidroxilas (grupos OH) voltados para a superfície, enquanto as esmectitas possuem os grupos OH voltados para a cavidade vazia da lâmina octaedral. Os máximos difusos localizados próximos a 3620  $\text{cm}^{-1}$  são mais associados às vibrações Al<sub>2</sub>-OH das esmectitas, enquanto as bandas próximas 3660 e 3700  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem em função das vibrações Al<sub>2</sub>-OH nas superfícies internas das caulinitas e tendem a ficar mais intensas à medida que as fases caulinitas aumentam sua proporção (DUDEK et al., 2007). Nas regiões de baixa frequência, próxima a 916  $\text{cm}^{-1}$ , é possível localizar vibrações de dobramento Al<sub>2</sub>-OH associados tanto às esmectitas quanto à caulinita, sendo evidenciado de forma mais intensa quando a caulinita é mais presente. Bandas próximas a 795 e 750  $\text{cm}^{-1}$  indicam formação de filossilicatos como as caulinitas. É possível ocorrer também bandas próximas a 843  $\text{cm}^{-1}$  indicando vibrações de AlFe-OH (LI et al. 2021).

No perfil 1, as bandas em 3620 e 3660 apresentam comportamento semelhante entre os horizontes, tanto na argila total quanto na argila fina. Nas regiões de baixa frequência, os máximos identificados apresentaram menor intensidade na argila fina em comparação com a argila total.

No perfil 2, especialmente no horizonte A, a banda de 3695  $\text{cm}^{-1}$  se sobrepõe à de 3620  $\text{cm}^{-1}$  com intensidade forte, atrapalhando a resolução dos picos nos demais horizontes. Na argila fina, eles aparecem com maior intensidade em comparação ao do perfil 1. A ausência de bandas de vibração das ligações  $\text{AlMg-OH}$  e  $\text{AlFe-OH}$  (CUADROS; DUDEK, 2006; DUDEK ET AL., 2007) pode estar relacionado ao tratamento de remoção de ferro livre ao qual as amostras foram submetidas. Apesar do método DCB supostamente possuir efetividade para a remoção do Fe nos óxi-hidróxidos de Fe, é admitido que também pode atacar silicatos ricos em ferro, principalmente esmectitas e vermiculitas (MEHRA; JACKSON, 1960).

O FTIR também foi utilizado para melhor caracterizar os óxi-hidróxidos de ferro presentes. os dados estão apresentados na figura 28.

**Figura 28** – Espectros de FTIR das amostras de concentrado de óxi-hidróxidos de Fe. (A) – Perfil 1; (B) – Perfil 2.

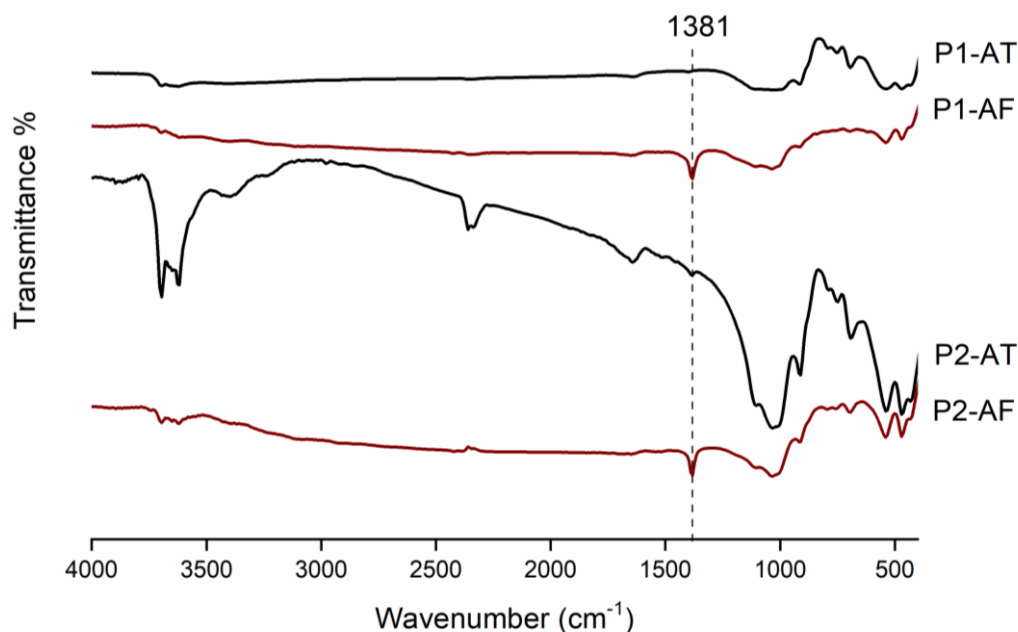


As amostras apresentaram bandas características de vibração das ligações O-H dos óxi-hidróxidos de Fe, próximas a 1650 e 1008  $\text{cm}^{-1}$  para Goethita, e 532  $\text{cm}^{-1}$  para hematita (CHUKANOV, 2014). Os máximos mais intensos próximos a 1008  $\text{cm}^{-1}$  são indícios de desordem na estrutura do cristal ocasionadas em parte por substituições isomórficas de Al (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; FAIVRE; FRANKEL, 2016; RUAN et al., 2002). As menores bandas de estiramento em 532  $\text{cm}^{-1}$  são associadas a menores grupos OH na superfície do cristal (QUEIROZ et al., 2022).

Foram observadas bandas intensas em 1386 e 1381  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 28), especificamente nos horizontes A de ambos os perfis. Esse sinal é causado por vibrações de nitrogênio presente na amostra, associadas ao nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) adsorvido as cargas positivas dos óxidos (EUSTERHUES et al., 2014). Observando especificamente os resultados de ambas as frações

dos horizontes A (Figura 29), é perceptível que esse sinal é mais intenso na fração argila fina, podendo indicar presença de  $\text{NH}_4^+$  na entrecamada de filossilicatos.

**Figura 29** – Espectros de FTIR das frações argila total e fina dos horizontes A de ambos os perfis.



(P1-AT) – Perfil 1 argila total; (P1-AF) – Perfil 1 argila fina; (P2-AT) – Perfil 2 argila total; (P2-AF) – Perfil 2 argila fina.

## 5 DISCUSSÃO

### 5.1 Alteração de minerais primários

Em ambos os perfis o material de origem é constituído de anfibolitos, compostos por feldspatos (plagioclásios) e principalmente hornblenda, sendo estas a principal fonte de ferro no sistema. Entretanto, no Perfil 2, há biotita além de hornblenda (Figura 7), conferindo um teor de ferro total um pouco maior neste perfil (Tabela 8) (CORNELL; SHWERTMAN, 2003).

A partir das análises das lâminas delgadas do saprolito indeformado, é observado que o intemperismo dos minerais primários e formação dos secundários começa na rocha e a formação do saprolito mantém uma isovolumetricidade (BUOL; WEED, 1991). Durante o intemperismo os minerais primários presentes no material de origem passam a ser alterados conjuntamente. Entretanto, devido às diferentes composições elementares e características cristalográficas, a hornblenda e biotita passam a intemperizar mais rápido que os minerais félsicos adjacentes (BULLOCK et al. 1985). É notado que, no Perfil, 2 a hornblenda encontra-se em maior estágio de alteração do que à observada no perfil 1 (Figuras 6 e 7), exibindo

produtos de cor amarelada e bruno-amarelada. Isto também é evidenciado nos difratogramas das frações areia e silte: a menor intensidade dos picos da hornblenda indica uma menor proporção na amostra (Figuras 8 e 9). Esta diferença pode ser associada a maior taxa de intemperismo que ocorre no Perfil 2, em virtude da maior precipitação que atua na região, acarretando uma maior dissolução da hornblenda (BULLOCK et al. 1985).

A alteração de anfibólios é associada à formação de óxi-hidróxidos de Fe, a partir de reações de hidrólise e oxidação. Porém também é verificada a formação de filossilicatos com camadas hidratadas (esmectitas e vermiculitas). Esse tipo de alteração é chamado topotática e ocorre devido a ambas as fases possuírem certos planos com configurações atômicas similares, de forma que o arranjo do mineral precursor oriente os planos do mineral secundário. Este processo de alteração é observado em esmectitas que se formam incorporando estruturas 110 e 100 de anfibólios, resultando em esmectitas cuja composição elementar é fortemente influenciada pelo anfibólio precursor (BANFIELD; BAKER, 1993).

Sendo assim é possível relacionar as fases interestratificadas obtidas na modelagem da argila total do Perfil 1 (Figura 16; Tabela 4) que possuem esmectitas em sua composição com altos teores de ferro em comparação com as fases presentes na argila fina. É possível que essas fases interestratificadas com esmectita, que compõem a fração mais grossa de argila, sejam originadas a partir da transformação das hornblendas ricas em ferro do material de origem.

No Perfil 2, há ocorrência de hornblenda e biotita conjuntas, possuindo diferenças no grau de alteração, conforme demonstram as lâminas delgadas (Figura 7). Ambos os minerais apresentam porosidade com presença de plasma avermelhado, indicativo da formação óxi-hidróxidos de ferro como goethita e hematita (BUOL; WEED, 1991). Porém, a biotita apresenta um aspecto de maior alteração. Seguindo o modelo de intemperismo de minerais proposto por Goldich (1938), é apontado que a hornblenda, em virtude de suas ligações tetraédricas mais sensíveis à alteração, se modifica mais rápido que a biotita. Entretanto, o modelo Goldich avalia os minerais de forma individual, quando presentes em um mesmo sistema, podem ocorrer situações em que há uma inversão nesta ordem de alteração e a biotita passa ser mais alterada que a hornblenda (FERREIRA, et al. 2016; SANTOS, 2015; SOUSA, 2019).

É possível, então, descrever a alteração da biotita como outra fonte de filossilicatos no sistema, além da hornblenda. A alteração de biotitas no Perfil 2 é explicada a partir de processos químicos e colapsos estruturais que ocorrem de forma simultânea: condições geoquímicas do sistema promovem a oxidação do Fe estrutural e a liberação do potássio (K) das entrecamadas do mineral, promovendo uma maior entrada de oxigênio e água, conseqüentemente aumentando as reações de oxidação e dissolução (BUOL; WEED, 1991; TAYLOR; EGGLETON, 2001).

Na fração silte (Figuras 9 e 11) são descritas fases com picos próximos a 1,1 e 1,2 nm, apontados como evidência de um interestratificado biotita-vermiculita esse fato corrobora que a biotita neste tamanho de partícula está mais alterada, em um processo de transformação para vermiculita.

Vermiculita produto é um produto comum de alteração de micas, como a biotita (REBERTURS Et al. 1985), sendo normal a visualização dos cristais com alta porosidade (Figura 7) e indícios de pseudomorfos. Pozzuoli et al. (1992) verificou que essas transformações envolvem oxidação do  $Fe^{2+}$  estrutural, assim como uma remoção de elementos:  $K^+ > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Si^{4+} > Mg^{2+} > Al^{3+} > Ti^{4+}$ , chegando até perder 34% de sua massa. Foi observado que as transformações ocorrem através de fases interestratificadas biotita-vermiculita assim, como hidrobiotita (COLEMAN et al. 1963; GILKES; SUDDHIPRAKARN, 1979), os difratogramas das fases interestratificadas obtidos por Pozzuoli et al. (1992) são similares as fases identificadas como Biotita-Vermiculita na fração silte do Perfil 2 (Figura 11).

A partir da modelagem das amostras da fração argila do Perfil 2 (Figura 17), foi indicada a ocorrência de fases interestratificadas com mica (ilita) em sua composição. Entretanto, estas estiveram ausentes na fração argila fina. Essas fases (I-S e K-I) podem ser produtos da fixação de K por vermiculita/esmectita de alta carga. Esse processo de fixação de K é comum em ambientes semiáridos, em função das baixas taxas de alteração mineral, Sousa et al. (2021) evidenciou esse processo ocorrendo em Luvisolos formados de anfibolito no clima semiárido quente (Bsh).

O processo de caulinitização da biotita é reportado em ambientes pedogenéticos (HAN et al, 2014; FORDHAM, 1990; STOCH; SIKORA, 1976). A ocorrência de vermiculita como fase precursora não é obrigatória (HARRIS et al. 1985a, b): podem ocorrer interestratificações de biotita com vermiculita e/ou esmectita que tendem a se decompor rapidamente para caulinitas (FORDHAM, 1990).

Essa alteração é descrita por Fanning et al. (1989) como sendo um processo isovolumétrico, que aumenta conforme o menor tamanho de partícula e à medida que as camadas cauliniticas substituem as camadas de mica (STOCH; SIKORA, 1976), a caulinitização ocorre a partir das bordas da biotita para o seu interno, podendo ocorrer resquícios de mica nas áreas caulinitizadas, a caulinita resultante possui um alto teor de Fe em seus sítios octaédricos (HARRIS et al. 1985a, b) condizente com os teores de Fe obtidos nas modelagens.

Os feldspatos (plagioclásios e ortoclásio) presentes apresentaram sericita na superfície do mineral (Figura 6). O termo sericita é utilizado para representar um filossilicato

esbranquiçado de gramatura fina, por vezes associado à ilita (BETARD, 2009). Entretanto, os resultados apontam que a formação desta ilita é restrita apenas a pequenas partes do saprolito, visto que nos difratogramas de raios-x e nos dados de modelagem as os picos de ilita de forma individual são poucos ou até inexistentes em alguns horizontes, tendo predominância de ocorrência associada a interestratificações com esmectita e caulinita (figuras 14, 15, 16, 17). É provável que o intemperismo de plagioclásios em ambos os solos ocorra através da formação de poros na estrutura do mineral, provocados pela dissolução de elementos como  $\text{Ca}^{2+}$ . Esses minerais, a depender da intensidade de intemperismo em que se encontram, podem se alterar para filossilicatos como esmectitas e/ou caulinita (TAYLOR; EGGLETON, 2001; WHITE; BUSS, 2014). Outros trabalhos verificaram que o intemperismo de plagioclásios nessa região pode variar conforme a drenagem e porosidade do saprolito, acarretando tanto na formação de caulinita (monossilicização) como em esmectitas (bissialitização) (SANTOS et al., 2017; CÂMARA et al., 2021). No Perfil 2, esses feldspatos se encontram em maior grau de alteração e apresentam um produto resultante de cor bruno-amarelado, sendo possivelmente um oxihidróxido de ferro proveniente da biotita alterada adjacente, indicando que, mesmo em menor quantidade, a goethita e hematita podem colorir esses silicatos (rubificação) (KÄMPF et al., 2009).

## **5.2 Transformações das fases interestratificadas nos dois regimes pluviométricos**

Ambos os perfis apresentam na sua fração argila uma mineralogia complexa composta por diversos interestratificados. As fases identificadas próximas ao saprolito (Cr) possuem mais camadas expansíveis de esmectita e vermiculita, sendo superiores às camadas caulínicas no Perfil 1 (Tabela 10). No Perfil 2, as camadas caulínicas superam em proporção as esmectíticas. Este cálculo foi feito a partir das tabelas 4 e 5. Hong (2012) verificou que maiores proporções de esmectita nos minerais interestratificados K-S, com tendência a aumento das fases caulínicas em direção à superfície, é um padrão comum em solos formados sobre rochas ígneas e metamórficas (CHURCHMAN et al., 1994; HERBILLON et al., 1981; JAYNES et al., 1989).



**Tabela 10** – Teores em % de camadas cauliniticas e camadas esmectíticas nos horizontes de ambos os perfis.

<b>Amostra</b>	<b>% Camadas (Kt)</b>	<b>% Camadas (Sm)</b>
<b>Perfil 1 - Mais Seco</b>		
A-Total	45	22
A-Fina	79	14
Bt-Total	33	54
Bt-Fina	39	22
Cr-Total	25	68
Cr-Fina	31	55
<b>Perfil 2 - Mais Úmido</b>		
A-Total	56	11
A-Fina	80	6
Bt-Total	68	25
Bt-Fina	68	32
Cr-Total	56	38
Cr-Fina	47	46

(Kt) – Caulinita; (Sm) – Esmectita.

A predominância de fases de esmectita em maior profundidade é condizente com o menor grau de alteração mineral próximo ao material de origem, e corrobora para as vias de alteração descritas nas frações mais grossas: hornblenda e biotita (estas apenas no perfil 2) seriam os principais minerais precursores das esmectitas. Galán (2006), no mediterrâneo, e Yousefifard (2015), no estudo de solos em uma litosequência no semiárido iraniano (BSk), demonstraram que a esmectita foi o principal mineral formado no solo, sendo geradas a partir de hornblenda e piroxênios. Maiores proporções ocorrem nos horizontes mais profundos (80 - 100%), com redução nas proporções nos horizontes superficiais (50 – 80%).

Nos Luvissolos estudados, há uma diferença clara de proporção de camadas de esmectita e caulinita entre as fases interstratificadas quando ambos os perfis são comparados. Além dos dados apontados pelas modelagens dos difratogramas (tabelas 4, 5 e 10), as análises termogravimétricas (Figuras 20, 21, 22 e 23; tabela 9) indicam eventos de perda de massa próximos a 100°C, associados à água de hidratação, que indicam mais camadas esmectíticas (maiores no P1), enquanto os picos associados à água estrutural indicam mais camadas cauliniticas (maiores no P2), visto que a estrutura da caulinitas admite maior proporção de hidroxilas (cerca de 12%) em sua estrutura (DIXON, 1989). Os resultados obtidos por FTIR (Figuras 24, 25, 26 e 27) também corroboram os resultados quantitativos do DRX: a caulinita apresenta hidroxilas em sua superfície interna, que podem ser distinguidas a partir do seu

espectro FTIR (LI et al, 2021). Nas regiões de alta frequência, as vibrações características das caulinitas associadas aos grupamentos O-H são em torno de 3695 e 3620, quando bem cristalinas passam a apresentar bandas próxima a 3652 (DENG et al, 2002; SILVA; SANTANA, 2013). Essas bandas foram mais intensas nas amostras do Perfil 2, assim como o indicativo de cristalinidade corresponde com aqueles obtidos pela modelagem (Tabela 5, valores  $N_{med}$  e  $N_{max}$ ) nas caulinitas presentes no horizonte A.

As diferenças mineralógicas entre as proporções de caulinita e esmectitas nas fases interestratificadas dos dois solos apresentam correlação com as condições de precipitação no ambiente em que eles se encontram. O maior aporte de água no sistema do Perfil 2 aumenta a velocidade das reações de dissolução mineral e, conseqüentemente, a taxa de transformação das camadas esmectíticas para cauliniticas. O processo de transformação de esmectita em direção a caulinita, via interestratificados caulinita-esmectita, é descrito em solos sob variados materiais de origem e diferentes condições geoquímicas. Andrade et al (2019) evidenciou este padrão em solos sob clima subtropical no sul do Brasil e agrupou evidências dessas transformações em outras regiões do globo (BORTOLUZZI; PERNES; TESSIER, 2007; BORTOLUZZI et al., 2008.; HONG et al., 2012, 2014; PINCUS et al., 2017; RYAN; HUERTAS, 2009; VINGIANI et al., 2004).

Os mecanismos de transformação envolvidos vêm sendo estudados ao longo dos últimos anos (DUDEK et al., 2006; HONG et al., 2012, 2015; LI et al., 2020; 2021; RYAN; HUERTAS, 2013) e envolvem a inversão e remoção dos tetraedros de Si de esmectitas gerando uma única camada de caulinita (ALTSCHULER; DWORNIK; KRAMER, 1963; DUDEK et al., 2006; HUGHES et al., 1993; RYAN; HUERTAS, 2009). O processo é acompanhado de reações causadas pela solução do solo com baixa atividade de Si e Al, ocasionando em dissolução de fases interestratificadas com menores proporções de Al e Si-Fe/Mg nas camadas cauliniticas (RYAN; HUERTAS, 2009). Esse detalhe é confirmado em ambos os perfis a partir das evidências que apontam que as partículas mais finas possuem maiores de camadas cauliniticas em comparação com a argila total (tabela 10). Posto isso a maior dissolução de filossilicatos presente na forma de partículas maiores (NDZANA et al. 2019) liberam de elementos na solução do sistema: Si, Al e principalmente Fe e Mg (LI et al, 2021) também pode dar origem a minerais de brucita e óxi-hidróxidos de ferro (ROZALÉN et al., 2009; RYAN; HUERTAS, 2013).

### 5.3 Caracterização dos óxi-hidróxidos de ferro

Ambos os Luvissoles são morfologicamente classificados como crômicos, indicando a presença dos óxi-hidróxidos em sua assembleia mineralógica. Os teores de Fe extraídos por DCB e OAA indicam uma predominância de fases cristalinas (tabela 7), com exceção do horizonte A do Perfil 2 que pode estar relacionado a maiores teores de matéria orgânica resultando na complexação do ferro (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983). A partir dos dados de DRX e FTIR, as fases foram identificadas como goethita e a hematita (Figura 18 e 28).

Os óxi-hidróxidos são fases bastante comuns em climas tropicais com condições de drenagem favorável a remoção de bases e sílica (LIMA et al, 2021). A formação dos óxi-hidróxidos de ferro ocorre a partir da alteração dos minerais primários, sejam transformações ou por dissolução-neoformação, e envolve principalmente a oxidação do  $Fe^{2+}$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). A ocorrência e formação hematita e goethita, de forma associada, é comum em climas mais quentes. No entanto sua coexistência demanda uma análise complexa, visto que as condições ideais de formação de uma interferem com a outra (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MELO et al., 2020). Diversos fatores pedogenéticos e ambientais influenciam a formação e estabilidade destas fases (BIGHAM et al., 2002; CARVALHO FILHO et al., 2015; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; KÄMPF; CURI, 2000), sendo possível até microambientes originar fases diferente das que ocorrem ao redor (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Nos Luvissoles estudados a ocorrência dos dois minerais pode ser descrita inicialmente a partir da liberação de  $Fe^{2+}$  na solução proveniente da hornblenda e biotita, e sua posterior oxidação (CÂMARA et al., 2021; KAMPF; CURI; MARQUES, 2009). Os altos teores de ferro presente no material de origem, associado a um clima seco de alta evapotranspiração, e com baixos teores de matéria orgânica, favorecerem a formação da hematita. A goethita estaria associada a posteriores condições, onde a atividade de ferro na solução diminui e condições de maior umidade no solo ocasionam maior solubilidade da hematita e consequente precipitação de goethita (xantização) (COSTA; BIGHAM, 2009; MELO et al., 2020). Vale ressaltar que a formação topotática desses óxi-hidróxidos, a partir de biotita, não é totalmente descartada. Nas condições presentes este tipo de formação também é favorável a formação dos filossilicatos (tópico 5.1).

Entretanto, os resultados apontaram uma maior relação Hm/Gt no Perfil mais úmido (tabela 6) indo contra a hipótese inicial. A partir do conjunto de dados obtidos essa diferença, pode ser atribuída aos seguintes fatores: a maior quantidade de ferro total (biotita + hornblenda) presente no material de origem do perfil 2 (tabela 8), associada à condição de maior

precipitação, promoveu maior aporte de Fe na solução, ocasionando assim maior formação de óxi-hidróxidos cristalinos (goethita e hematita) (tabela 7), em comparação com o Perfil 1. Outro fator que envolve o maior aporte de ferro no sistema são as reações de transformação dos interstratificados caulinita-esmectita (tópico 5.2). Lima (2021), no estudo de uma topossequência de solos desenvolvidos de basalto no cerrado (clima Aw; PMA: 1830 mm/ano), verificou que o Luvissole foi o que apresentou a maior predominância de hematitas em sua mineralogia, comparado com as outras classes de solo.

Deste modo, o Perfil 1 possui menor taxa de formação de hematita visto que a maior parte do seu ferro se encontra ainda nos minerais primários e nas fases interstratificadas, com maior proporção de esmectitas. Os cálculos da relação  $Fe_{DCB}/Fe_T$  indicam que os óxi-hidróxidos representam menos de 50% do ferro total da argila nos horizontes subsuperficiais do Perfil 1 (tabela 7).

As características cristalográficas da goethita e hematita foram mensuradas através dos dados de DRX. Os cristais de ambas as fases possuem tamanhos menores (tabela 6), comparado aos clássicos descritos em solos tropicais (KÄMPF et al., 1988; KER, 1995; SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008). Os cristais de goethita apresentaram tamanho maior que os cristais da hematita e isso pode ser associado a dissolução preferencial da hematita e consequentemente neoformação de goethitas (COSTA; BIGHAM, 2009; INDA JUNIOR; KAMPF, 2005). As características de substituição isomórficas observadas (tabela 6) são condizentes com minerais formados em ambiente pedogenético (MELO et al., 2020), sendo consideradas baixas para hematita e médias para goethita (INDA JUNIOR; KAMPF, 2005; MOTTA; KÄMPF, 1992). Os teores de substituição de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$  nos óxi-hidróxidos tendem a ser menores onde há presença de filossilicatos de Al como esmectitas (MELO; WYPYCH, 2009), possivelmente devido ao maior consumo de alumínio na formação dos filossilicatos.

## 6. CONCLUSÕES

Os filossilicatos pedogenéticos presentes na fração argila dos solos não são fases discretas, mas sim compostos principalmente por interstratificados caulinita-esmectita em transformação, tendo uma maior proporção de camadas esmectíticas no Perfil 1, e maior proporção de caulinitas no Perfil 2. As diferenças são atribuídas a maior quantidade chuva entre os regimes pluviométricos.

O ambiente semiárido com maior intensidade de precipitação pluviométrica apresentou maiores relações Hm/Gt, indicando uma maior taxa de formação de hematita sobre a sua taxa de dissolução e neoformação de goethitas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, L. K.; MANNING D. A. C. Soil Health and Related Ecosystem Services in Organic Agriculture. **Sustainable Agriculture Research**, v. 4, n. 3, 2015.  
<https://doi:10.5539/sar.v4n3p116>
- ALTSCHULER, Z. S.; DWORNIK, E. J.; KRAMER, H. Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering. **Science**, v. 141, p. 148–152, 1963.  
<https://doi:10.1126/science.141.3576.148>
- ANDRADE, G. R. P.; CUADROS, J.; BARBOSA, J. M. P.; VIDAL-TORRADO, P. Clay minerals control rare earth elements (REE) fractionation in Brazilian mangrove soils. **Catena**, v. 209, p. 105855, 2022.  
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105855>
- ANDRADE, G. R. P. **Gênese de Argilominerais em Solos de Manguezais Brasileiros**, 2015. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.
- APAC, Agência Pernambucana de Águas e Climas, **Monitoramento Pluviométrico**, Acesso em 25/11/2020, disponível em: <http://old.apac.pe.gov.br/meteorologia/monitoramento-pluvio.php>.
- ARAÚJO FILHO, J. C. Relação solo e paisagem no bioma Caatinga. Simpósio brasileiro de geografia física aplicada, 14., 2011, Recife, PE. **Anais Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada**. Recife, PE: Embrapa Solos, p. 23, 2011.
- ARAÚJO FILHO, J. C.; ARAÚJO, M. S. B.; MARQUES, F. A.; LOPES, H. L. SOLOS. In: TORRES, F. S. M.; PFALTZGRAFF, P. A. S. **Geodiversidade do estado de Pernambuco**. Recife: CPRM. Programa Geologia do Brasil. Levantamento da Geodiversidade. p. 282 2014.
- ARAÚJO FILHO, J. C.; BURGOS, N.; LOPES, O. F.; SILVA, F. H. B. B.; MEDEIROS, L. A. R.; MELO FILHO, H. F. R.; PARAHYBA, R. B. V.; CAVALCANTI, A. C.; OLVEIRA NETO, M. B.; SILVA, F. B. R.; LEITE, A. P.; SANTOS, J. C. P.; SOUSA NETO, N. C.; SILVA, A. B.; LUZ, L. R. Q. P.; REIS, R. M. G.; BARROS, A. H. C. **Levantamento de reconhecimento de baixa e média intensidade dos solos do Estado de Pernambuco (escala 1:100.000)**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2000.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. GENERAL INTRODUCTION: CLAYS, CLAY MINERALS, AND CLAY SCIENCE, in: **Handbook of Clay Science**, BERGAYA, F.; LAGALY, G.; THENG, B. K. G. Elsevier editorial, 2006.

- BÉTARD, F.; CANER, L.; GUNNELL, Y.; BOURGEON, G. Illite neof ormation in plagioclase during weathering: Evidence from semi-arid Northeast Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 152, n. 1–2, p. 53–62, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.05.016>
- BIGHAM, J. M.; FITZPATRICK, R. W.; SCHULZE, D. G. Iron Oxides. In **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Soil Science Society of America, 2018, p. 323–366.
- BORTOLUZZI, E. C.; PERNES, M.; TESSIER, D. Interestratificado caulinita-esmectita em um Argissolo desenvolvido a partir de rocha sedimentar do sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1291–1300, 2007.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000600008>
- BORTOLUZZI, E. C.; VELDE, B.; PERNES, M.; DUR, J. C.; TESSIER, D. Vermiculite with hydroxy-aluminium interlayer and kaolinite formation in a subtropical sandy soil from south Brazil. **Clay and Clay Minerals**, v. 43, p. 155–163, 2008.  
<https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.2.03>
- BROWN, G.; BRINDLEY, G. W. **X-ray Diffraction Procedures for clay mineral Identification**. In: BRINDLEY, G.W; BROWN, G. London: Mineralogical Society, chapter 5, p.305-360, 1980.
- BULLOCK, P.; FEDOROFF, N.; JONGERIUS, A.; STOOPS, G.; TURSINA, T.; BABEL, U. **Handbook for soil thin section description**. Waine Research Publications, Wolverhampton, 1985.
- BUOL, S. W.; WEED, S. B. Saprolite-soil transformations in the Piedmont and mountains of North Carolina. **Geoderma**, v. 51, p. 15–28, 1991.  
[https://doi.org/10.1016/00167061\(91\)90064-Z](https://doi.org/10.1016/00167061(91)90064-Z)
- CABRAL, C. J. **Caracterização Paleoclimática e Paleoambiental do Campo de Dunas de Petrolina Em Pernambuco: Um Subsídio para a Reconstituição do Submédio São Francisco**, 2014. Dissertação (Mestre em Geografia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.
- CANER, L.; RADTKE, L.; 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.06.024>
- 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**, v. 385, p. 114878, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114878>
- CÂMARA, E. R. G. **Caracterização e Pedogênese de Luvisolos e Planossolos no Núcleo de Desertificação de Cabrobó, Pernambuco**. Dissertação/Mestre em Ciência do solo - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, p. 24, 2016.

- CARVALHO FILHO, A.; INDA, A.V; FINK, J.R.; CURI, N. Iron oxides in soils of different lithological origins in Ferriferous Quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 118, p. 1–7, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.08.037>
- CHAVES, L. H. G.; SOUZA R. S.; CHAVE, I. B.; TITO, G. A. Energia Livre de Adsorção do Cádmio em Luvisolos e Cambissolos. **Revista Caatinga**, v. 23, n. 1, p. 84-89, 2010.
- CHUKANOV, N. V. **Infrared spectra of mineral species**. Springer Geochemistry/Mineralogy, Chernogolovka, Russia, 2014.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4_2).
- CHURCHMAN, G. J.; SLADE, P. G.; SELF, P. G.; JANIK, L. P. Nature of interstratified kaolin-smectites in some Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 32, p. 805 - 822, 1994.
- COELHO, M. R.; SANTOS, H. G.; SILVA, E. F.; AGLIO, M. L. D. O Recurso Natural Solo. In: MANZATTO, C. V.; FREITAS JR, E.; PERES, J. R. R. **Uso Agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, v. 20, p. 1-11 2002.
- COLEMAN, N. T.; LEROUX, F. H.; GADY, J. G. Biotite – Hydrobiotite – Vermiculite in Soils. **Nature**, v. 195, n. 4878, p. 409-410, 1963.  
<https://doi.org/10.1038/198409c0>
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. Formation. In: **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 345–364. 2003.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses**. VHC, Weinheim, p. 573, 1996.
- CORREA, M. M; KER, J. C; BARRÓN, V; FONTES, M. P. F; TORRENT, J; CURI, N. Caracterização de Óxidos de Ferro de Solos do Ambiente Tabuleiros Costeiros, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1017-1031, 2008.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832008000300011>
- CPRM, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, **Sistema de Informações Geográficas do estado de Pernambuco**, escala 1:500, disponível em:  
<http://www.cprm.gov.br/publique/Gestao-Territorial/Gestao-Territorial/MapasdeGeodiversidade-Estaduais-1339.html>, 2010.
- COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (EDS.) **Química e mineralogia do solo**. SBCS, Viçosa, 2009, p. 505–572,
- CURTIS, C. D. Aspects of climatic influence on the clay mineralogy and geochemistry of soils, palaeosols and clastic sedimentary rocks. **Journal of the Geological Society**, v. 147, p. 351-357, 1990.  
<https://doi.org/10.1144/gsjgs.147.2.0351>

CUADROS, J.; DUDEK, T. FTIR investigation of the evolution of the octahedral sheet of kaolinite-smectite with progressive kaolinization. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 1, p. 1–11, 1 fev. 2006.

<https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540101>

CUADROS, J.; FIORI, S.; HUERTAS, F. J. Introduction to mixed-layer clay minerals. In: **Interstratified Clay Minerals: Origin, Characterization and Geochemical Significance**, SAVERIO FIORE, JAVIER CUADROS & F. JAVIER HUERTAS, AIPEA Educational Series, Pub. No. 1, 2013.

DEEPTHY, R.; BALAKRISHNAN, S. Climatic control on clay mineral formation: Evidence from weathering profiles developed on either side of the Western Ghats. **Journal of Earth System Science**, v. 114, n. 5, p. 5545-5556, 2005.

<https://doi.org/10.1007/BF02702030>

DENG, Y.; WHITE, N.; DIXON, J. B. Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 250, n. 2, p. 379-93, 2002.

<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8208>

DICK, D. P. 1986. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos**. Dissertação, Mestrado em Ciência do Solo - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986. 196p.

DIXON, J. B. Kaolin and Serpentine Group Minerals. In: **Minerals in Soil Environments Second Edition**, DIXON, J.B; WEED, S.B. Soil Science Society of America, Inc. 1985, p. 467.

DUDEK, T.; CUADROS, J.; HUERTAS, J. Structure of mixed-layer kaolinite-smectite and smectite-to-kaolinite transformation mechanism from synthesis experiments. **American Mineralogist**, v. 92, p. 179–192, 2007.

<https://doi.org/10.2138/am.2007.2218>

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.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.09.012>

ENDO, T.; YAMAMOTO, S.; HONNA, T.; ENEJI, A. E. Sodium-calcium exchange selectivity as influenced by clay minerals and composition. **Soil Science**, v. 167, p. 117–125, 2002.

<https://doi.org/10.1097/00010694-200202000-00004>

EUSTERHUES, K.; HÄDRICH, A.; NEIDHARDT, J.; KÜSEL, K.; KELLER, T. F.; JANDT, K. D.; TOTSCH, K. U. Reduction of ferrihydrite with adsorbed and coprecipitated organic matter: microbial reduction by *Geobacter bremensis* vs. abiotic reduction by Na-dithionite. **Biogeosciences**, v. 11, p. 4953–4966, 2014.

<https://doi.org/10.5194/bg-11-4953-2014>



FANNING, D. S.; KERAMIDAS, D. Z.; EL-DEZOKI, A. M. Micas. In: **MINERALS IN SOIL ENVIRONMENTS Second Edition**. Dixon, J. B. and Weed, S. B. Soil Science Society of America Book Series, 1989, p. 551.

FAO, World reference base for soil resources. **World Soil Resources Reports 106**. FAO, Roma, p. 192, 2014.

FAIVRE, D.; FRANKEL, R. B. **Iron Oxides: From Nature to Applications**. 1st ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 2016

FESHARAKI, O.; GARCIA-ROMERO, E.; CUEVAZ-GONZALES, J.; LOPEZ-MARTINEZ, N. Clay mineral genesis and chemical evolution in the Miocene sediments of Somosaguas, Madrid Basin, Spain. **Clay Minerals**, Cambridge, v. 42, n. 2, p. 187–201, jun. 2007. <https://doi.org/10.1180/claymin.2007.042.2.05>

FERREIRA, J. T. P.; RIBEIRO FILHO, M. R.; SOUZA JUNIOR, V. S.; BITTAR, S. M. B.; SANTOS, R. G. Planosols Developed in Different Geoenvironmental Conditions in Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcS20150131>

FINK, J. R.; INDA, A. V.; BAYER, C.; TORRENT, J.; BARRON, V. Mineralogy and phosphorus adsorption in soils of south and central-west Brazil under conventional and no-tillage systems. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 36, n. 3, p. 379, 2014. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v36i3.17937>

FORDHAM, A. W. Weathering of Biotite into Dioctahedral Clay Minerals. **Clay Minerals**, v. 25, p.51–63, 1990. <https://doi.org/10.1180/claymin.1990.025.1.06>

GALAN, E. Genesis of clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.), **Handbook of Clay Science**. Development in clay science v. 1. Elsevier Ltd., 2006, p. 1129–1162.

GILKES, R. J.; SUDDHIPRAKARN, A. Biotite Alteration in Deeply Weathered Granite. I. Morphological, Mineralogical, and Chemical Properties. **Clays and Clays Minerals**, v. 27, n. 45, p. 349–360, 1979. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1979.0270505>

GOLDBERG, S. Interaction of aluminum and iron oxides and clay minerals and their effect on soil physical properties: A review. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 20, p. 1181–1207, 1989.

GOLDICH, S. S. A study in rock-weathering, **Journal of Geology**, v. 46, p. 17–58, 1938. <https://doi.org/10.1086/624619>

GONÇALVES, G. M. M.; KER, J. C.; OLIVEIRA, F. S.; RAMOS, L. O. S.; PACHECO, A. A.; CURTI, N. Lateral loss of clay in the genesis of Luvisols in the Semi-Arid Depression of the Jequitinhonha Valley, Minas Gerais – Brazil. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 43, p. e018219, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/1413-7054201943018219>

HAN, W.; HONG, H.L.; YIN, K.; CHURCHMAN G. J.; LI, Z. H.; CHEN, T. Pedogenic alteration of illite in subtropical China. **Clay Minerals**, v. 49, p. 379–390, 2014. <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.3.03>

HARRIS, W.; WHITE, G. N. **X-ray Diffraction Techniques for Soil Mineral Identification**. In: *Methods of Soil Analysis Part 5 — Mineralogical Methods*, 2008.

HARRIS, W. G.; ZELAZNY, L. W.; BAKER, J. E.; MARTENS, D.E. Biotite kaolinization in Virginia Piedmont soils: I. Extent, profile trends, and grain morphological effects. **Soil Science Society of America Journal**. v. 49, n. 5, p. 1290-1297, 1985a. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900050044x>

HARRIS, W. G.; ZELAZNY, L.W.; BLOSS, F.D. Biotite kaolinization in Virginia Piedmont soils: II. Zonation in single grains. **Soil Science Society of America Journal**. v. 49, p. 1297-1302, 1985b. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900050045x>

HARWARD, M. E.; CARSTEADT, D. D.; SAYEGHT, A.H. Properties of Vermiculites and Smectites: Expansion and Collapse. **Clays and Clay Minerals**, v. 16, p. 437–447, 1969. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1967.0150117>

HERBILLON, A. J.; FRANKART, R.; VIELVOYE, L. An occurrence of interstratified kaolinite–smectite minerals in a red–black soil toposequence. **Clay Minerals**, v. 16, p. 195–201, 1981. <https://doi.org/10.1180/claymin.1981.016.2.07>

HOLMGREN, G. G. S. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.31, p.210-211, 1967. <https://doi.org/10.4141/cjss66-003>

HONG, H.; CHURCHMAN; G. J.; GU, Y.; KE, Y.; CHAOWEN, W. Kaolinite–smectite mixed-layer clays in the Jiujiang red soils and their climate significance. **Geoderma**, v. 173, p. 75–83, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.12.006>

HONG, H.; CHURCHMAN, G.J.; YIN, K.; LI, R.; ZHAOHUI, L. Randomly interstratified illite-vermiculite from weathering of illite in red earth sediments in Xuancheng, southeastern China. **Geoderma**, v. 214-215, p. 42–49, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.0004>

HOWARD, S. A.; PRESTON, K. D.; 1989. Profile fitting of powder diffraction patterns. In: BISH, D. L.; POST, J. E. **Modern Powder Diffraction**. Mineralogical Society of America, Washington, p. 217–275.

HUANG, C.; MENG, S.; TAN, W.; WEN, S.; LI, D.; WANG, B.; KOOPAL, L. K. Regional differences in mineral weathering characteristics of zonal soils under intensive agriculture. **Applied Clay Science**, v. 215, p. 106336, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106336>

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**, v.97, p. 384–398, 2012. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3900>

HUGHES, R. E.; MOORE, D. M.; REYNOLDS JR., R. C. The nature, detection and occurrence, and origin of kaolinite/smectite. In: MURRAY, H. H.; BUNDY, W. M.; HARVEY, C. C. (EDS.), **Kaolin Genesis and Utilization**. Special Publication No. 1. Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, 1993, p. 291–323.

INDA, A. V.; FINK, J. R.; BAYER, C.; TORRENT, J.; BARRON, V. Iron oxides dynamics in a subtropical Brazilian Paleudult under long-term no-tillage management. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 70, n. 1, p. 48–54, 2013. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162013000100008>

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia, **Banco de Dados Meteorológicos**, Acesso em 25/11/2020 em: <https://bdmep.inmet.gov.br/>.

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

JACOMINE, P. K. T. **Levantamento exploratório – reconhecimento de solos da margem direita do rio São Francisco estado da Bahia**. Recife: EMBRAPA/SUDENE. p. 738. v. 1. (Boletim técnico, 52; Série Recursos de Solos, 10), 1977.

JACOMINE, P. K. T.; CAVALCANTI, A. C.; BURGOS, N.; PESSOA, S. C. P. **Levantamento exploratório – reconhecimento de solos do Estado de Pernambuco**. Recife, MA/DNPEA – SUDENE/DRN, v. 2, p. 177-178, 1973.

JACOMINE, P. K. T.; CAVALCANTI, A. C.; BURGOS, N.; PESSOA, S. C. P. **Levantamento exploratório – reconhecimento de solos do Estado de Pernambuco**. Recife, MA/DNPEA – SUDENE/DRN, V.2, 1972.

JAHN, R.; ZAREI, M.; STAHR, K. Formation of Clay Minerals developed from basic volcanic rocks under semiarid climatic conditions in Lanzarote, Spain. **Catena**, vol. 14, p. 359-368, 1987. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(87\)90027-0](https://doi.org/10.1016/0341-8162(87)90027-0)

JAYNES, W. F.; BIGHAM, J. M.; SMECK, N. E.; SHIPITALO, M. J. Interstratified 1:1–2:1 mineral formation in a polygenetic soil from Southern Ohio. **Soil Science Society of America Journal**, v. 53, p. 1888–1894, 1989. DOI:10.2136/sssaj1989.03615995005300060046x

KALININ, P. I.; KUDREVATYKH, I.Y.; MALYSHEV, V.V.; PILGUY, L.S.; BUHONOV, A.V.; MITENKO, G.V.; ALEKSEEV, A.O. Chemical weathering in semi-arid soils of the Russian plain. **Catena**, v. 206, p. 105554, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105554>

KAMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. 88 **Química e mineralogia do solo parte I - conceitos básicos**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. p. 333-379.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V.; V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R., eds. **Tópicos em ciência do solo**, Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.107-138.

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

KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian oxisols. In: BEINROTH, F. H.; CAMARGO, M.N. & ESWARAN, H., eds. **International Soil Classification Workshop - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols**, 8., Rio de Janeiro, 1988. Proceedings. Rio de Janeiro, 1988. p.71-77.

KARATHANASIS, A. D. Thermal Analysis of Soil Minerals. Methods of Soil Analysis Part 5-Mineralogical Methods. [S.l.]: **American Society of Agronomy and Soil Science Society of America**, p. 117-160, 2008.

KARATHANASIS, A. D.; HAJEK, B. F. Revised methods for rapid quantitative determination of minerals in soil clays. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, p. 419-425, 1982.  
<https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600020042x>

KER J.C. (1995) **Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. 1995, Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa 1995, p. 181.

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.  
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.05.017>

KHORMALI, F.; ABTAHI, A. Origin and distribution of clay minerals in calcareous arid and semi-arid soils of Fars Province, southern Iran. **Clay Minerals**, v. 38, p. 511-527, 2003. DOI:  
<https://doi.org/10.1180/0009855023740112>

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous substances**. Wileys, New York, p. 966, 1974.

KÖPPEN, W.P. Grundriss der Klimakunde, second ed. de Gruyter, Berlin, 1931.

LI, S.; TAO, Q.; MAI, L.; ZHANG, C.; YANG, Y.; DU, P.; LIU, J.; ZHU, J. Release of Mg and Fe from the Octahedral Sheets During the Transformation of Montmorillonite into Kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, 2021.  
<https://doi.org/10.1007/s42860-021-00138-5>

LI, S.; HONGPING, H.; QI, T.; JIANXI, Z.; WEI, T.; SHICHAO, J.; YIPING, Y.; CHAOQUN, Z. Kaolinization of 2:1 type clay minerals with different swelling properties. **American Mineralogist**, v. 105, n. 5, p. 687-696, 2020.  
<https://doi.org/10.2138/am-2020-7339>

LINLIN, W.; JIANG, B.; PENG, D.; YIN, C.; ZENG, C. Characteristics and genesis of clay minerals in the northern margin of the Qaidam Basin. **Mining Science and Technology**, v. 21, n. 1, p. 141–145, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.mstc.2010.08.001>

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, p. 15009, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115009>

LIMA, M. G. **A História do Intemperismo na Província da Borborema Oriental, Nordeste do Brasil: Implicações Paleoclimáticas e Tectônicas**, 2008. Tese (Doutorado em Geodinâmica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

LUZ, L. R. Q. P.; SANTOS, M. C. D; MERMUT, A. R. Pedogênese em uma toposequência do semiárido de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 16, p. 95-102, 1992.

MACKENZIE, R. C. Simple phyllosilicates based on gibbsite- and brucite-like sheets. In: MACKENZIE, R. C. (Ed.), **Differential Thermal Analysis**. Academic Press, London, 1970, p. 498–537.

MANZATTO, C. V.; JUNIOR, E. F.; PERES J. R. R. **Uso Agrícola dos Solos Brasileiros**. EMBRAPA, Rio de Janeiro, RJ, p. 96, 2002.

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

<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**, New York, v.7, 1960.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>

MELO, V. F.; WYPYCH, F. Caulinita e haloisita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F (EDS.). **Química e mineralogia do solo**. SBCS, Viçosa, 2009, p. 427–504.

MONGER, H. C.; MARTINEZ-RIOS, J. J.; KHRESAT, S. A. TROPICAL SOILS - Arid and Semiarid, in: HILLEL, **Encyclopedia of Soils in the Environment**. Elsevier/Academic Press., 2005. 182-187.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals**. Oxford: Oxford University Press, p. 332, 1989.

MORLEY, G. F.; GADD, G. M. Sorption of toxic metals by fungi and clay minerals. **Mycological Research**, London, v. 99, n.12, p. 1429–1438, 1995.

[https://doi.org/10.1016/S0953-7562\(09\)80789-2](https://doi.org/10.1016/S0953-7562(09)80789-2)

MOTTA, P. E. F.; KÄMPF, N. Iron oxide properties as support to soil morphological features for prediction of moisture regimes in oxisols of central Brazil. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, v. 155, p. 385–390, 1992.

<https://doi.org/10.1002/JPLN.19921550507>

MOTA, F. O. B.; OLIVEIRA, J. B. **Mineralogia de solos da região semi-árida do Estado do Ceará**, Tese/Doutor em Solos e Nutrição de Plantas - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

NDZANA, G. M.; HUANG, L.; ZHANG, Z.; ZHU, J.; LIU, F.; BHATTACHARYYA, R. The transformation of clay minerals in the particle size fractions of two soils from different latitude in China. *Catena*, v. 145, p. 317-328, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.12.026>

NEVES, L. V. D. M. W.; SANTOS, J. C. B.; SOUZA JUNIOR, V. S.; CORREA, M. M.; ARAUJO FILHO, J. C. Associations Between Attributes of Nitisols and The Climate of The Southern Coast of Pernambuco. *Revista Caatinga*, v. 31, n. 1, p. 255–263, 2018.

<https://doi.org/10.1590/1983-21252018v31n130rc>

NEVES, S. P. Proterozoic history of the Borborema province (NE Brazil): Correlations with neighboring cratons and Pan-African belts and implications for the evolution of western Gondwana. *Tectonics*, v. 22, n. 4, p. 1031, 2003.

<https://doi.org/10.1029/2001TC001352>

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 Geoecology*, v.38, p. 423–429, 2006.

OLIVEIRA, L. B. **Mineralogia, micromorfologia, gênese e classificação de Luvisolos e Planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas no semi-árido do Nordeste Brasileiro**. Tese/Doutor em Ciência do Solo - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, p. 16, 2007.

OMDI, F. E.; DAOUDI, L.; FAGEL, N. Origin and distribution of clay minerals of soils in semiarid zones: example of Ksob watershed (Western High Atlas, Morocco). *Applied Clay Science*, v. 163, p. 81–91, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.013>

PARFITT, R. L.; GILTRAP, D. J.; WHITTON, J. S. Contribution of organic matter and clay minerals to the cation exchange capacity of soils, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 26, p. 1343-1355, 1995.

<https://doi.org/10.1080/00103629509369376>

PARKER, J. C.; AMOS, D. F.; ZELAZNY, L. W. Water Adsorption and Swelling of Clay Minerals in Soil Systems. *Soil Science Society of America Journal*, v. 46, p. 450, 1982.

<https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600030002x>

POZZUOLI, A.; VILA, E.; FRANCO, E.; RUIZ-AMIL, A.; DELACALLE, C. Weathering of biotite to vermiculite in quaternary lahars from Mont Ernici, Central Italy. *Clay Minerals*, v. 27, p. 175-184, 1992. <https://doi.org/10.1180/CLAYMIN.1992.027.2.03>

PEDRO, G. Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération des roches superficielles (cycle aluminosilicique). **Comptes rendus de l'Académie des Sciences**, v. 262, p. 1828-1831, 1966.

PERINET G.; LAFONT R. Sur les paramètres cristallographiques des hématites alumineuses. **Comptes rendus de l'Académie des Sciences**, v. 275, p. 1021-1024, 1972.

PINCUS, L. N.; RYAN, P. C.; HUERTAS, F. J.; ALVARADO, G. E. The influence of soil age and regional climate on clay mineralogy and cation exchange capacity of moist tropical soils: a case study from Late Quaternary chronosequences in Costa Rica. **Geoderma**, v. 308, p. 130–148, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.033>.

PIMENTEL, F. V. Reconstrução da Precipitação sobre o Nordeste Brasileiro em função das temperaturas da superfície do mar durante o holoceno, 2013. Dissertação (Mestre em Ciências Físicas Aplicadas) – Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2013.

PORTELA, E.; MONTEIRO, F.; FONSECA, M.; ABREU, M. M. Effect of soil mineralogy on potassium fixation in soils developed on different parent material. **Geoderma**, v. 343, p. 226–234, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.02.040>

QUEIROZ, H. M.; RUIZ, F.; DENG, Y.; SOUZA JUNIOR, V. S.; FERREIRA, A. D.; OTERO, X. L.; CAMELO, D. L.; BERNADINO, A. F.; FERREIRA, T. O. Mine tailings in a redox-active environment: Iron geochemistry and potential environmental consequences. **Science of The Total Environment**, v. 807, n. 3, p. 151050, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151050>

REBERTUS, R. A.; WEED, S. B.; BUOL, S. W. Transformations of Biotite to Kaolinite During Saprolite-Soil Weathering. **Soil Science Society of America Journal**. v. 50, p. 810-819, 1985. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030049x>

REYNOLDS JR., R. C.; REYNOLDS III, R.C. 1996. **NEWMOD II, a Computer Program for the Calculation of the Basal Diffraction Intensities of Mixed-Layered Clay Mineral**. R.C. Reynolds, 8 Brook Rd., Hanover NH.

RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A. F. C.; BRAGA, J. M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 11, p. 17-23, 1987.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S.B. **Mineralogia de Solos Brasileiros: Interpretação e Aplicações**. Lavras-MG: Editora UFLA, p. 36. 2005.

ROZALÉN, M. L.; HUERTAS, F. J.; BRADY, P. V.; CAMA, J.; GARCÍA-PALMA, S.; LINARES, J. Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 4224–4253, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.065>

RUAN, H. D.; FROST, R. L.; KLOPROGGE, J. T.; DUONG, L. Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 58, p. 967–981, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00574-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00574-1).

RYAN, P. C.; HUERTAS, F. J. Reaction Pathways of Clay Minerals in Tropical Soils: Insights from Kaolinite-smectite Synthesis Experiments. *Clays and Clay Minerals*, v. 61, n. 4, p. 303–318, 2013. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2013.0610410>

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*, v.151-1, p.1-15, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.010>

RUSSELL J. D.; FRASER A. R. Infrared methods. In: Wilson M.J. (eds) **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. Springer, Dordrecht, p. 11-67, 1994.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 5a Edição, p. 96, 2018.

SANTOS, J. C. B. **Saprolitologia aplicada à gênese e às implicações ambientais de regolitos do Estado de Pernambuco**. 2015. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade de São Paulo, Piracicaba 2015.

SANTOS, J. C. B.; LE PERA, E.; SOUZA JÚNIOR, 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. <https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2016.11.031>

SANTOS, J. C. B.; OLIVEIRA, C. S.; LE PERA, E.; SARTOR, L.R.; CORRÊA, M.M.; SILVA, A. H. N.; MÜLLER, C. R.; SANTOS, R. A.; AZEVEDO, A. C. Saprolithology applied to pedology: Integrated study of soil and saprolite derived from crystalline rocks to better understand properties of whole regoliths along a climate gradient (NE Brazil). *Geoderma*, v. 409, p. 115602, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115602>

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. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, p. 100, 2015.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. *Clay Minerals*, v. 43, p. 137–154, 2008. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.11>

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. *Soil Science*, v. 139, p. 344-350, 1985. <https://doi.org/10.1097/00010694-198504000-00008>



SCHULZE D. G.; SCHWERTMANN U. The influence of aluminium on iron oxides. X. Properties of Al-substituted goethites. **Clay Minerals**, v. 19, p. 521-39, 1984.  
<https://doi.org/10.1180/claymin.1984.019.4.02>

SCHULZE D. G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays Clay Minerals**, v. 32, p. 36-44, 1984.

SILVA NETO, L.F.; INDA, A. V.; BAYER, C.; DICK, D. P.; TONIN, A. P. Óxidos de ferro em latossolos tropicais e subtropicais brasileiros em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 5, p. 1873–1881, 2008.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832008000500008>

SILVA, V. R. F. **Gênese de Luvisolos ao Longo de uma Climosequência sobre Anfibolito no Semiárido de Pernambuco**. Dissertação (Mestre em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2018.

SILVA, M.; SANTANA, G. P. Caulinita: Estrutura Cristalina, Técnicas Físicas de Estudo e Adsorção. **Scientia Amazonia**, v. 2, n.3, p. 54-70, 2013.

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

SORODON, J. Synthesis of mixed-layer kaolinite/smectite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 28, p. 419 -42, 1980. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.0280603>

SOUKUP, D. A.; BUCK, B. J.; HARRIS, W. Preparing soils for mineralogical analyses. In: ULERY, A.L.; DREES, R. **Methods of Soil Analysis. Part 5 – Mineralogical Methods**. Soil Science Society of America, Madison, p. 13-32, 2008.

SOUSA, J. E. S. **Pedogênese e Sequestro de Carbono em Planossolos ao longo de um gradiente pluviométrico na província da Borborema, Brasil**. 2019. Tese, Doutorado em Ciência do Solo – Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife, 2019.

SOUZA, M. G.; ARAUJO, J. K. S.; FERREIRA, T. O.; ANDRADE, G. R. P.; ARAÚJO FILHO, J. C.; FRACETTO, G. C. 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, p. 105529, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105529>

SOUSA, M. G. F. **Alterações nos Atributos de Luvisolos sob Irrigação na Região do Submédio do Rio São Francisco, Pernambuco**. Dissertação (Mestre em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, p. 41, 2018.

STOCH, L.; SIKORA, W. Transformations of Micas in the Process of Kaolinitization of Granites and Gneisses. **Clays and Clay Minerals**, v. 24, p. 156-162, 1976.  
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1976.0240402>

STOKES, G. G. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*, v. 9, n. 2, p. 8–106, 1851.

TAYLOR, G.; EGGLETON, R.A. **Regolith geology and geomorphology**. John Wiley, 2001.

VELDE, B. Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in: VELDE, B., **Origin and Mineralogy of Clays**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. p. 8-41.

VELDE, B.; MEUNIER, A. Clay Mineral Formation in Weathered Rocks: Water–Rock Interaction, in: VELDE, B.; MEUNIER, A. **The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks**. Springer Verlag, 2008. p. 143-155.

VILELA, E. F.; INDA, A. V.; ZINN, Y. L. Soil genesis, mineralogy and chemical composition in a steatite outcrop under tropical humid climate in Brazil. **Catena**, v. 183, p. 104234, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104234>

VINGIANI, S.; RIGHI, D.; PETIT, S.; TERRIBILE, F. Mixed-layer kaolinite-smectite minerals in a red-black soil sequence from basalt in Sardinia (Italy). **Clays and Clay Minerals**, v. 52, p. 473–483, 2004.

<https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520408>.

WANG, K.; XING, B. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals. **Journal of Environment Quality**, v. 34, p. 342-349, 2005.

<https://doi.org/10.2134/jeq2005.0342>

WESEMAEL, B.; VERSTRATEN, J. M.; SEVINK, J. Pedogenesis by clay dissolution on acid, low-grade metamorphic rocks under mediterranean forests in southern Tuscany (Italy). **Catena**, v. 24, p. 105-125, 1995.

[https://doi.org/10.1016/0341-8162\(95\)00021-J](https://doi.org/10.1016/0341-8162(95)00021-J)

WHITE, A. F.; BUSS, H. L. Natural weathering rates of silicate minerals. **Treatise on Geochemistry**, p. 115–155, 2014.

<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-095975-7.00504-0>.

WHITE, A. F.; BLUM, A. E. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1729– 1747, 1995.

[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00078-E](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00078-E)

YOUSEFIFARD, M.; AYOUBI, S.; POCH, R.M.; JALALIAN, A.; KHADEMI, H.; KHORMALI, F. Clay transformation and pedogenic calcite formation on a lithosequence of igneous rocks in northwestern Iran. **Catena**, v. 133, p. 186-197, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2015.05.014>