UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, LETRAS E CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE GEOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOGRAFIA FÍSICA

THIAGO TAVARES VIDOCA

**Gênese de argilominerais em solos afetados por sais no entorno de lagoas salobras do
Pantanal da Nhecolândia**

*Genesis of clay minerals in salt-affected soils surrounding brackish lakes of Brazilian
Pantanal wetland, Nhecolândia subregion*

Dissertação de Mestrado

Versão corrigida

São Paulo

2020

THIAGO TAVARES VIDOCA

**Gênese de argilominerais em solos afetados por sais no entorno de lagoas salobras do
Pantanal da Nhecolândia**

*Genesis of clay minerals in salt-affected soils surrounding brackish lakes of Brazilian
Pantanal wetland, Nhecolândia subregion*

Versão corrigida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geografia Física do Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências (Geografia Física).

Linha de Pesquisa: Estudos Interdisciplinares em Pedologia e Geomorfologia.

Agência de fomento de pesquisa: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Orientadora: Profa. Dra. Sheila Aparecida Correia Furquim.

São Paulo

2020

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.

Catálogo na Publicação
Serviço de Biblioteca e Documentação
Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo

V654g Vidoca, Thiago Tavares
 Gênese de argilominerais em solos afetados por
 saís no entorno de lagoas salobras do Pantanal da
 Nhecolândia / Thiago Tavares Vidoca ; orientadora
 Sheila Aparecida Correia Furquim. - São Paulo, 2020.
 160 f.

 Dissertação (Mestrado)- Faculdade de Filosofia,
 Letras e Ciências Humanas da Universidade de São
 Paulo. Departamento de Geografia. Área de
 concentração: Geografia Física.

 1. Argilas. 2. Mineralogia do solo. 3. Difração
 por Raios X. 4. Modelagem de dados. 5. Pedologia. I.
 Furquim, Sheila Aparecida Correia, orient. II. Título.

ENTREGA DO EXEMPLAR CORRIGIDO DA DISSERTAÇÃO

Termo de Ciência e Concordância da orientadora

Nome do aluno: Thiago Tavares Vidoca do Nascimento

Data da defesa: 19/08/2020

Nome da Profa. orientadora: Sheila Aparecida Correia Furquim

Nos termos da legislação vigente, declaro **ESTAR CIENTE** do conteúdo deste **EXEMPLAR CORRIGIDO** elaborado em atenção às sugestões dos membros da comissão Julgadora na sessão de defesa do trabalho, manifestando-me **plenamente favorável** ao seu encaminhamento e publicação no **Portal Digital de Teses da USP**.

São Paulo, 27/08/2020

(Assinatura da orientadora)

VIDOCA, T. T. Gênese de argilominerais em solos afetados por sais no entorno de lagoas salobras do Pantanal da Nhecolândia. Dissertação (Mestrado) apresentada à Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Geografia Física).

Aprovado em: 19/08/2020

Banca Examinadora

Profa. Dra. Sheila Aparecida Correia Furquim
(Presidente / Orientadora)

Universidade Federal de São Paulo

Profa. Dra. Caroline Delpupo Souza

Instituto Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Fábio Soares de Oliveira

Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Fabio Ramos Dias de Andrade

Universidade de São Paulo

Ilustração da capa:

Lagoa salina do Meio, localizada na Fazenda Nhumirim,
Pantanal da Nhecolândia, Corumbá – MS

Foto transformada em arte digital

Fonte: Autoria própria (2013)

Dedico este trabalho à Mare e à Sheila, com
admiração e gratidão pelo apoio, carinho e presença
ao longo desta incrível jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, protetor dos meus caminhos, por mais esse feito.

À minha mãe Mare, pela sua dedicação, auxílio nos meus estudos e por seu amor incondicional.

Às minhas melhores amigas, Simone e Talita por sempre estarem do meu lado nos melhores e também nos piores momentos.

Aos meus padrinhos Cleuza e Josué (*in memoriam*) por todo apoio nesses anos, pela grande preocupação com meus estudos e pelo amor que sempre tiveram por mim.

À Profa. Dra. Sheila Furquim, minha orientadora, pela sabedoria e determinação com que me orientou durante a realização de toda nossa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Gabriel Andrade por fazer parte diretamente desse trabalho tão especial.

Aos Profs. Dr. Fábio Andrade (por auxiliar em algumas análises) e Dra. Mirian Shinzato por fazerem parte da minha banca de qualificação.

Aos meus companheiros de laboratório e de pesquisa, que sempre estiveram presentes em todos os momentos dessa jornada, até quando tudo dava errado e as risadas eram garantidas.

Aos meus professores do Programa de Pós-Graduação em Geografia Física (PPGF), que me ensinaram tanto nesses últimos 3 anos.

Aos profissionais dos laboratórios que utilizei nesse tempo, na Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) e na Universidade de São Paulo (USP).

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) Pantanal por me acolher na Fazenda Nhumirim pelo período que passei no Pantanal coletando as amostras de solo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), projeto Solos do Pantanal da Nhecolândia: caracterização, gênese e mineralogia - 2011/22491-0 (2012-2017), coordenado pela Profa. Dra. Sheila Furquim, que possibilitou toda essa pesquisa.

E por último, mas não menos importante, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Mestrado para a realização desta pesquisa.

“A Educação deve permitir peneirar e pesar as evidências, discernir o verdadeiro do falso, o real do irreal e os fatos da ficção.”

(Martin Luther King Jr., 1947)

RESUMO

VIDOCA, T. T. **Gênese de argilominerais em solos afetados por sais no entorno de lagoas salobras do Pantanal da Nhecolândia**. 2020. 159 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

A sub-região da Nhecolândia, no Pantanal Sul-mato-grossense, é caracterizada pela presença de milhares de lagoas de água doce, de água salobra e de água salino-alcalina, com grande variabilidade geoquímica entre elas. Esta variabilidade influencia diretamente as características químicas, físicas e mineralógicas dos solos associados a tais feições geomorfológicas. Resultados recentes demonstram que vem ocorrendo gradual diminuição da salinidade e alcalinidade nos sistemas salino-alcalinos em função da entrada de água doce, com notáveis consequências morfológicas e geoquímicas nos solos. Os argilominerais destacam-se como componentes fundamentais, pois são sensíveis a alterações na dinâmica hidrogeoquímica de cada lagoa, atuando como importantes marcadores de tais modificações. Esta pesquisa teve como objetivo investigar, por meio de avançadas técnicas de caracterização cristalóquímica (DRX, Modelagem de padrões orientados de DRX, picos 060, ICP-OES e STEM-EDS), a composição mineralógica das frações argila fina e grossa de solos associados a uma lagoa salina e três lagoas salobras, na sub-região da Nhecolândia, que representam estágios geoquímicos do processo de degradação das lagoas salino-alcalinas. Os resultados revelam principalmente a presença de minerais interestratificados (K-I, K-S e I-S) na fração de argila fina e de minerais em fase pura (caulinita e ilita) na fração de argila grossa. Nesse contexto, as ilitas interestratificadas enriquecidas em ferro, inicialmente neoformadas nos solos Salino-Sódicos das lagoas salinas, parecem permanecer apenas transitoriamente nos outros solos, começando a se transformar nos Solonetz de forma progressiva em esmectitas e caulinitas, atingindo as maiores transformações no Solods das lagoas salobras, já que as condições ambientais propícias para sua formação e manutenção são incompatíveis às condições geoquímicas criadas pela solodização.

Palavras-chave: caulinita-ilita, caulinita-esmectita, ilita-esmectita, solodização, solos halomórficos

ABSTRACT

VIDOCA, T. T. **Genesis of clay minerals in salt-affected soils surrounding brackish lakes of Brazilian Pantanal wetland, Nhecolândia subregion**. 2020. 159 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

The Nhecolândia subregion, located in the Brazilian Pantanal wetland, is distinguished by the existence of thousands of fresh water lakes (*Baías*), brackish lakes and alkaline-saline lakes (*Salinas*). These geomorphic features present great variability on geochemistry attributes of surface waters and groundwater, which in turn relates to local geomorphologic components and to soil physical, chemical and mineralogical characteristics. A recent research suggests a progressive decrease in water salinity from alkaline-saline lakes to fresh water lakes, due to the current fresh water flows into saline lakes, with remarkable consequences to geochemical and morphological attributes of soils. Clay minerals are very sensitive to these progressive geochemical changes and to alterations in soil processes. Hence, they are important indicators of environmental changes. From this context, this research aimed to investigate, by advanced techniques (XRD, XRD Modelling, 060 reflections, ICP-OES and STEM-EDS), the crystal-chemical features of clay minerals in the fine and coarse clay size fractions of soils influenced by four distinct geochemical settings: a saline-alkaline lake and three brackish lakes (in interconnected process of progressive reduction of salinity). The results show mainly the presence of (K-I, K-S and I-S) interstratified minerals in the fine clay fraction and the pure phase minerals (kaolinite and illite) in the coarse clay fraction. Hence, iron-enriched mixed-layered illites, initially neoformed in soils associated with the alkaline-saline lakes, seems to remain as a transitional phase in other soils, beginning to gradually transform into the Solonetz into smectites and kaolinites, reaching the greatest transformations in the Solods of the brackish lakes, since the environmental conditions responsible for their formation and maintenance are incompatible with the geochemical conditions created by solodization.

Keywords: kaolinite-illite, kaolinite-smectite, illite-smectite, solodization, halomorphic soils

RESUMEN

VIDOCA, T. T. **Génesis de minerales de arcilla en suelos afectados por sales que rodean lagunas de agua salobre en el Pantanal, subregión de Nhecolândia**. 2020. 159 f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

La subregión de Nhecolândia, en el Pantanal Sul-Mato-Grossense, se caracteriza por la presencia de miles de lagunas de agua dulce, salobre y salino-alcalina, con una gran variabilidad geoquímica entre ellas. Esta variabilidad influye directamente en las características químicas, físicas y mineralógicas de los suelos asociados con tales características geomorfológicas. Resultados recientes demuestran que ha habido una disminución gradual de la salinidad y alcalinidad en los sistemas salino-alcalinos debido a la entrada de agua dulce, con notables consecuencias morfológicas y geoquímicas en los suelos. Los minerales de arcilla se destacan como componentes fundamentales, ya que son sensibles a los cambios en la dinámica hidrogeoquímica de cada laguna, actuando como marcadores importantes de dichos cambios. Esta investigación tuvo como objetivo examinar, utilizando técnicas avanzadas de caracterización cristaloquímica (DRX, Modelado de DRX, picos 060, ICP-OES y STEM-EDS), la composición mineralógica de las fracciones de arcilla fina y gruesa de los suelos asociados a una laguna salina y tres lagunas salobres, en la subregión de Nhecolândia, que representan etapas geoquímicas en el proceso de degradación de las lagunas salino-alcalinas. Los resultados revelan principalmente la presencia de minerales interestratificados (K-I, K-S y I-S) en la fracción de arcilla fina y minerales en fase pura (caolinita y illita) en la fracción de arcilla gruesa. En este contexto, las illitas interestratificadas enriquecidas con hierro, inicialmente neoformadas en los suelos Salino-Sódicos de las lagunas salinas, parecen permanecer solo transitoriamente en los otros suelos, comenzando a transformarse gradualmente en el Solonetz en esmectitas y caolinitas, alcanzando las mayores transformaciones en los Solods de las lagunas salobres, ya que las condiciones ambientales propicias para su formación y mantenimiento son incompatibles con las condiciones geoquímicas creadas por la solodización.

Palabras-clave: caolinita-illita, caolinita-esmectita, illita-esmectita, solodización, suelos halomórficos

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Pantanal Mato-grossense e suas sub-regiões	21
Figura 2 – Sistemas deposicionais do Pantanal	22
Figura 3 – Sub-região da Nhecolândia e seus compartimentos.....	24
Figura 4 – Elementos típicos da paisagem do Pantanal da Nhecolândia	25
Figura 5 – Sequência clássica dos processos e etapas da formação dos solos afetados por sais	28
Figura 6 – Cella unitária em três dimensões	33
Figura 7 – Exemplo de alguns índices para planos e direções em um sistema cúbico.....	33
Figura 8 – Tetraedro [TO ₄] (a) e folha tetraédrica (b).....	34
Figura 9 – Octaedros com orientações cis e trans (a) e folha octaédrica com os cis e trans-octaedros (b)	35
Figura 10 – Modelos de estruturas de camadas 1:1 e 2:1	36
Figura 11 – Representações de uma folha trioctaédrica (a) e uma dioctaédrica (b).....	36
Figura 12 – Estruturas de camadas dos principais argilominerais	38
Figura 13 – Superfícies siloxana e hidroxil da caulinita	41
Figura 14 – Sequência de empilhamento em minerais do grupo do caulim.....	42
Figura 15 – Estrutura de uma camada de caulinita.....	43
Figura 16 – Sistema cristalino da caulinita.....	43
Figura 17 – Cristal de caulinita identificado por STEM	44
Figura 18 – Sistema cristalino da muscovita.....	46
Figura 19 – Estrutura de uma camada de ilita	46
Figura 20 – Estrutura de uma camada de esmectita (montmorilonita).....	48
Figura 21 – Sistema cristalino de esmectitas dioctaédricas	48
Figura 22 – Estrutura de uma camada de vermiculita magnésiana	50
Figura 23 – Sistema cristalino das vermiculitas	50
Figura 24 – Representação de filossilicatos interestratificados regulares e randômicos.....	52
Figura 25 – Caminhos para a formação de argilominerais em ambientes de intemperismo...53	
Figura 26 – Esquema de onda transversal (a) e espectro de ondas eletromagnéticas (b).....	56
Figura 27 – Representação esquemática de um tubo de geração de Raios X.....	57
Figura 28 – Difração de Raios X por um cristal pela Lei de Bragg	59

Figura 29 – Interface do software de Modelagem Newmod	61
Figura 30 – Localização da área de estudo (a) e imagem aérea das lagoas estudadas (b)	63
Figura 31 – Topossequência da lagoa salina do Meio, com organização lateral dos horizontes dos solos e vegetação.....	65
Figura 32 – Topossequência da lagoa salobra do Carandazal, com organização lateral dos horizontes dos solos e vegetação	66
Figura 33 – Topossequência da lagoa salobra da Cerca, com organização lateral dos horizontes dos solos	67
Figura 34 – Topossequência da lagoa salobra do Banhado, com organização lateral dos horizontes dos solos e vegetação	68
Figura 35 – Variação da porcentagem de sódio trocável (PST), pH-H ₂ O, condutividade elétrica da pasta saturada (CE _{ps}) e H ⁺ +Al ³⁺ trocáveis ao longo das topossequências das lagoas salobras	75
Figura 36 – Arranjo experimental para separação de argila total de silte e areia por centrifugação	77
Figura 37 – Arranjo experimental para separação de argila fina de argila grossa por centrifugação	77
Figura 38 – Difrátogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do solo Salino-Sódico da salina do Meio (P4–Bnq–80-100 cm).....	83
Figura 39 – Difrátogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc1–77-98 cm).....	84
Figura 40 – Difrátogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4–Bnc2–160-278 cm).....	85
Figura 41 – Difrátogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solod do Banhado (P3–Bc–130-185 cm)	86
Figura 42 – Difrátogramas de argila grossa do Solo Salino-Sódico da salina do Meio (P4–Bnq–80-100 cm).....	87
Figura 43 – Difrátogramas de argila grossa do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc1–77-98 cm)	88
Figura 44 – Difrátogramas de argila grossa do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc2–98-132 cm)	89
Figura 45 – Difrátogramas de argila grossa do Solod do Banhado (P3–Bc–130-185 cm)	90
Figura 46 – Porcentagem total das camadas de cada mineral nas amostras de argila fina.....	94

Figura 47 – Porcentagem total das camadas de cada mineral nas amostras de argila grossa..	99
Figura 48 – Região dos picos 060 mostrando ocupação octaedral nas amostras de argila fina	101
Figura 49 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de illita (I) do Solonetz do Carandazal (P4 –Bnc2–60-77 cm).....	105
Figura 50 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita-illita (K-I) do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4–Bnc1–110-125 cm).....	106
Figura 51 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de illita-esmectita (I-S) do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4–Bnc1–110-125 cm).....	107
Figura 52 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita-esmectita (K-S) do Solod do Banhado (P3–Bnc2–185-291 cm)	108
Figura 53 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita (K) do Solod do Banhado (P3–Bnc2–185-291 cm).....	109
Figura 54 – Principais processos de gênese de minerais nas lagoas estudadas.....	112
Figura 55 – Representação dos possíveis caminhos dos sedimentos da Formação Pantanal depositados na planície pantaneira	114
Figura 56 – Gráfico de correlação entre % de camadas totais de illita e % de K ₂ O (ICP-OES)	120
Figura 57 – Gráfico ternário com valores normalizados de Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ e K ₂ O (ICP-OES)	121
Figura 58 – Gráfico ternário com valores normalizados de Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ e K ₂ O (STEM-EDS)	122
Figura 59 – Gráfico de correlação entre % de camadas totais de illita e % de MgO (ICP-OES)	123
Figura 60 – Gráfico de correlação entre % de camadas totais de illita e % de Al ₂ O ₃ /MgO (ICP-OES)	124
Figura 61 – Gráfico de correlação entre % de camadas totais de caulinita e % de MgO (ICP-OES)	124
Figura 62 – Gráfico ternário com valores normalizados de Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ e MgO (ICP-OES)	125
Figura 63 – Gráfico ternário com valores normalizados de Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ e MgO (STEM-EDS)	126

Figura 64 – Difrátogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do solo Salino-Sódico da salina do Meio (P5–Bnq–90-95 cm).....	143
Figura 65 – Difrátogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc2–60-77 cm).....	144
Figura 66 – Difrátogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc2–98-132 cm).....	145
Figura 67 – Difrátogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4–Bnc1–110-125 cm).....	146
Figura 68 – Difrátogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solod do Banhado (P3–Bnc2–185-291 cm)	147
Figura 69 – Difrátogramas de argila grossa do Solo Salino-Sódico da salina do Meio (P5–Bnq–90-95 cm).....	148
Figura 70 – Difrátogramas de argila grossa do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc2–60-77 cm)	149
Figura 71 – Difrátogramas de argila grossa do Solod do Banhado (P3–Bnc2–185-291 cm).....	150
Figura 72 – Modelagem de padrão glicolado de argila grossa.....	151
Figura 73 – STEM-EDS para um cristal argila fina de caulinita-esmectita (K-S) do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc2–60-77 cm).....	156
Figura 74 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de illita-esmectita (I-S) do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc1–77-98 cm).....	157
Figura 75 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita (K) do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc1–77-98 cm)	158
Figura 76 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita (K) do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4–Bnc1–110-125 cm).....	159
Figura 77 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita-esmectita (K-S) do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4–Bnc1–110-125 cm).....	160

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Lei de Bragg	58
Equação 2 – Tempo de sedimentação por centrifugação	76
Equação 3 – Tempo de sedimentação por gravidade	76
Equação 4 – Porcentagem total de camadas de argilominerais	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Características morfológicas das amostras (cor e estrutura)	70
Quadro 2 – Características morfológicas das amostras (porosidade e consistência)	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas cristalinos, forma e parâmetros da cela unitária	34
Tabela 2 – Dados de análise granulométrica das amostras.....	72
Tabela 3 – Dados de análises químicas das amostras.....	73
Tabela 4 – Resultados do processo de Modelagem nas amostras de argila fina	92
Tabela 5 – Resultados do processo de Modelagem nas amostras de argila grossa	98
Tabela 6 – Análise química total por ICP-OES de argila fina.....	102
Tabela 7 – Óxidos e fórmulas químicas médias de cristais individuais de argila fina analisados por STEM-EDS	104
Tabela 8 – Análise de FRX para amostras de silte total e areia total da lagoa salina do Meio e lagoas salobras do Carandazal e Banhado	154
Tabela 9 – DRX- <i>Rietveld</i> para amostras de silte total e areia total da lagoa salina do Meio e lagoas salobras do Carandazal e Banhado.....	154

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIPEA – *Association Internationale pour l'Étude des Argiles*

apuf – átomos por unidade de fórmula

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CE – Condutividade Elétrica

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

DRX – Difractometria de Raios X

EG – Etilenoglicol

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

FRX – Fluorescência de Raios X

Funasa – Fundação Nacional de Saúde

GoF – *Goodness of Fit*

ICQAF – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas

ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*

JNCs – *Joint Nomenclature Committees*

LAMAS – Laboratório Multidisciplinar de Mineralogia, Águas e Solos

LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural

LoI – *Loss of Ignition*

PCZ – Ponto de Carga Zero

PST – Porcentagem de Sódio Trocável

SiBCS – Sistema Brasileiro de Classificação de Solos

STEM-EDS – *Scanning Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy*

t.a. – temperatura ambiente

TFSA – Terra Fina Seca ao Ar

UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos

UNIFESP – Universidade Federal de São Paulo

USDA – *United States Department of Agriculture*

USP – Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. Características gerais do Pantanal e da Nhecolândia.....	20
1.2. Processos pedogenéticos atuantes nos solos afetados por sais da Nhecolândia..	26
1.3. Gênese de argilominerais nos solos afetados por sais da Nhecolândia	27
OBJETIVOS E HIPÓTESE	30
1.4. Objetivo geral	30
1.5. Objetivos específicos	30
1.6. Hipótese.....	30
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
2.1. Argilas e argilominerais	31
2.2. Estrutura cristalina geral dos argilominerais	32
2.3. Estruturas de superfície e suas propriedades nos argilominerais	39
2.4. Argilominerais de interesse para este trabalho.....	41
2.4.1. Grupo do caulim	41
2.4.2. Grupo das micas	45
2.4.3. Grupo das esmectitas	47
2.4.4. Grupo das vermiculitas	49
2.4.5. Argilominerais interestratificados	51
2.5. Gênese de argilominerais em ambientes de intemperismo	53
2.6. Difratometria de Raios X (DRX) na identificação de argilominerais	55
2.6.1. Geração de Raios X	55
2.6.2. Difração de Raios X.....	58
2.7. Modelagem de padrões orientados de DRX de argilominerais	60
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	60
3.1. Levantamentos de campo, coleta dos solos e preparo das amostras	60
3.2. Caracterização da área de estudo.....	62

3.3.	Caracterização mineralógica	76
3.3.1.	Fracionamento e DRX de argilominerais de padrões orientados e não orientados (análise da região 06,33 – picos 060 – ocupação octaedral)	76
3.3.2.	Modelagem dos padrões orientados de DRX (programa Newmod 3.2.1) ...	79
3.3.3.	Análise química total por ICP-OES	80
3.3.4.	Análise de cristais individuais por STEM-EDS	81
4.	RESULTADOS	82
4.1.	DRX e Modelagem de argilominerais de padrões orientados	82
4.2.	Picos 060 – ocupação octaedral	100
4.3.	Análise química total por ICP-OES	102
4.4.	Análise de cristais individuais por STEM-EDS	103
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	111
5.1.	Processos de gênese de minerais nos solos afetados por sais	111
5.2.	Evidências químicas da gênese de minerais nos solos afetados por sais	119
6.	CONCLUSÕES	128
	REFERÊNCIAS	131
	APÊNDICE A. Difratomogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina dos solos estudados	143
	APÊNDICE B. Difratomogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila grossa dos solos estudados	148
	APÊNDICE C. Difratometria de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX) de amostras de silte e areia de horizontes arenosos das margens das lagoas salina do Meio e salobras do Carandazal e Banhado	152
	APÊNDICE D. Imagens STEM, espectros EDS e mapeamentos elementares STEM-EDS dos solos estudados	156

1. INTRODUÇÃO

1.1. Características gerais do Pantanal e da Nhecolândia

O Pantanal Mato-Grossense é uma imensa planície aluvionar situada na Bacia do Alto Paraguai, parcialmente atingida por inundações principalmente entre dezembro e abril. Compreende 138.183 km² em território brasileiro e abarca 16 municípios dos estados do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (Silva e Abdon, 1998). É um mosaico de zonas úmidas, caracterizado por diversos gradientes climáticos, hidrológicos e topográficos, sendo um ambiente muito heterogêneo, incluindo ecossistemas ainda intocados e com uma grande diversidade de plantas e animais (Silva *et al.*, 2001; Junk *et al.*, 2006; Assine, 2015; McGlue *et al.*, 2017).

O Pantanal está localizado em uma bacia sedimentar Cenozoica com tectônica ativa, controlada por falhas, podendo ser entendido como uma grande planície aluvial Quaternária que apresenta um moderno sistema deposicional caracterizado pela interação entre leques e megaleques fluviais, planícies fluviais interleques e a planície do rio-tronco, o Paraguai (Assine, 2003, Assine e Soares, 2004; Assine *et al.*, 2015b; Assine *et al.*, 2015c; Pupim *et al.*, 2017).

Os afluentes do rio Paraguai possuem baixa competência e despejam uma quantidade substancialmente grande de sedimentos na planície pantaneira, principalmente no período de cheias, quando as águas atingem inúmeras zonas deprimidas. As enchentes podem ocorrer pelo transbordamento dos leitos fluviais para a planície de inundação; por escoamento superficial e subsuperficial decorrente de chuvas, o que ocasiona a elevação dos níveis de água subterrânea e também impedimento da drenagem da planície de inundação e afluentes pela inundação do rio Paraguai (Carvalho, 1986; Hamilton 1999; Souza, Lani e Sousa, 2006).

Em virtude da heterogeneidade geomorfológica da bacia, associada ao regime hidrológico e à vegetação, Silva e Abdon (1998) dividiram o Pantanal brasileiro em onze sub-regiões: Cáceres, Poconé, Barão de Melgaço, Paraguai, Paiaguás, Nhecolândia, Abobral, Aquidauana, Miranda, Nabileque e Porto Murtinho (**Figura 1**). Em uma abordagem mais recente, Assine *et al.* (2015b) baseou-se na dinâmica sedimentar e subdividiu o Pantanal em sistemas aluviais distintos, com características geomorfológicas específicas (**Figura 2**).

Figura 1 – Pantanal Mato-grossense e suas sub-regiões

Fonte: Adaptado de Silva, Passos e Sakamoto (2013). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 2 – Sistemas deposicionais do Pantanal

Fonte: Adaptado de Assine (2015b). Elaboração: Autoria própria (2020).

Um desses sistemas é formado pelo megaleque do Rio Taquari, o maior da bacia do Pantanal, que é facilmente visível em imagens de satélite e acumula grande volume de sedimentos (aproximadamente 16 milhões de toneladas/ano). Os sedimentos de maior granulometria acumulam-se no leito do Taquari e bloqueiam o canal, ocorrendo comumente o processo geomorfológico de avulsão fluvial, em que as águas do canal são responsáveis pelo rompimento das margens, assumindo um novo curso a partir deste ponto. Canais atuais, pertencentes a lobos deposicionais de sedimentação ainda ativa, e paleocanais pertencentes principalmente a lobos deposicionais antigos, compõem a paisagem no grande megaleque do Taquari (Assine, 2005, Buehler *et al.* 2011; Assine *et al.* ,2015b; Assine *et al.* ,2015b).

A área de estudo da presente Dissertação localiza-se na sub-região da Nhecolândia, delimitada por Silva e Abdon (1998), correspondente a 19,48% do Pantanal Mato-grossense e limitada pelo rio Taquari ao norte/oeste, pelo rio Negro ao sul/oeste e pela Serra de Maracaju a leste (**Figura 1**). A Nhecolândia corresponde à porção sul do megaleque do Taquari, abrangendo uma parte do lobo de sedimentação atual, nas margens do rio Taquari, e vários lobos de sedimentação antiga (**Figura 2**). De acordo com Fernandes (2000), a Nhecolândia ainda pode ser subdividida em 6 compartimentos: Alta Nhecolândia; Baixa Nhecolândia; Área de transição entre Alta e Baixa Nhecolândia; Planície Aluvial do rio Taquari; Área da Vazante do Corixinho e Pantanal Negro (**Figura 3**).

O compartimento da Baixa Nhecolândia é o de maior interesse nesta pesquisa, apresentando como característica de destaque a presença de cerca de 7000 lagoas de água doce e ácida (baías), que se localizam no interior de canais de escoamento superficial de água das cheias (vazantes), e de cerca de 1500 lagoas de água salgada e alcalina (salinas), que se situam no interior de pequenas elevações alongadas formadas por cordões arenosos, 2 a 3 metros mais altas que o entorno (cordilheiras) (**Figura 4**) (Cunha, 1980; Sakamoto, 1997; Rodela, 2006; Fernandes, 2007).

Há, ainda, neste compartimento algumas lagoas de água salobra, com características geoquímicas intermediárias entre as lagoas salinas (alcalinas) e as doces (ácidas) (Rezende Filho, 2006; Silva, 2007; Santos, 2008). Essas lagoas são formadas pela entrada atípica de águas das inundações nas lagoas salinas, devido à erosão das cordilheiras arenosas pelas águas da inundação e a consequente formação de novos canais de escoamento das cheias (vazantes). Esse processo tem provavelmente ocorrido nos últimos 3000 anos, quando o clima no Pantanal se tornou mais úmido (Almeida *et al.*, 2003; Assine, 2003, Furquim *et al.*, 2017).

Figura 3 – Sub-região da Nhecolândia e seus compartimentos

Figura 4 – Elementos típicos da paisagem do Pantanal da Nhecolândia

Legenda: 1- baías; 2 - vazantes; 3 - cordilheiras; 4 - lagoas salinas e 5 - campos dominados por vegetação herbácea. Fonte: Adaptado de Rodela (2006) e Furquim (2007). Elaboração: Autoria própria (2020).

1.2. Processos pedogenéticos atuantes nos solos afetados por sais da Nhecolândia

As grandes variações geoquímicas das águas doces, salobras e salgadas associadas aos elementos geomorfológicos da Nhecolândia levam à existência de importantes diferenças físicas, químicas e mineralógicas nos solos da região. Estudos baseados em morfologia de campo, acompanhados de poucos dados laboratoriais, mostram que as cordilheiras, vazantes e baías apresentam solos profundos, de coloração clara, arenosos, ácidos a neutros (pH geralmente ≤ 5) e com evidências de hidromorfismo, geralmente classificados como Neossolos Quartzarênicos (sequência de horizontes: A-C). As cordilheiras também podem apresentar solos arenosos, ácidos a neutros (pH entre 5 e 7) e com presença de horizontes subsuperficiais enriquecidos em matéria orgânica, sendo por isto classificados como Espodossolos (sequência geral de horizontes: A-Bh-C) (Cunha, 1980; Sakamoto, 1997, Fernandes, 2000).

Os solos associados às lagoas salinas são bem diferentes, sendo compostos por horizontes superficiais claros e arenosos e horizontes subsuperficiais esverdeados, areno-argilosos, maciços e extremamente duros. Apresentam, em todo o perfil, pH alcalino (entre 9 e 10), altas porcentagens de sódio trocável (PST) ($>50\%$) e condutividade elétrica (CE) próxima a 10 dS m^{-1} (Furquim *et al.*, 2010a). Esses dados indicam que são solos afetados por sais (halomórficos), especificamente classificados como Salino-Sódicos, ou seja, com altos teores de sódio no complexo de troca ($> 15\%$), alta condutividade elétrica ($> 4 \text{ dS m}^{-1}$) e pH alcalino ($> 8,5$) (Ribeiro, Barros e Freire, 2009).

Os solos associados às lagoas salobras também são constituídos por horizontes subsuperficiais esverdeados, areno-argilosos e extremamente duros, portanto, semelhantes aos horizontes subsuperficiais esverdeados, areno-argilosos, maciços e extremamente duros das salinas. Entretanto, se comparados aos solos Salino-Sódicos, tais solos apresentam nítida diminuição do pH, da PST e da CE e aumento do Al^{3+} e H^+ trocáveis, especialmente nos horizontes mais superficiais. Essas características químicas ainda os classificam como solos halomórficos, mas os enquadram especificamente como solos Sódicos (Solonetz – PST $> 15\%$, CE $\leq 4 \text{ dS m}^{-1}$, pH $> 8,5$) e Sódicos degradados (Solonetz-Solodizados e Solods – PST $\leq 15\%$, CE $\leq 4 \text{ dS m}^{-1}$, pH variável) (Furquim *et al.*, 2017).

Os solos afetados por sais são classicamente formados pelos processos de salinização, solonização ou solodização (**Figura 5**) (Fanning e Fanning, 1989). Na salinização há o acúmulo de sais mais solúveis que a gipsita ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formando solos Salinos, os chamados

Solonchaks (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987). Tais solos podem se transformar, por meio da solonização, subprocesso de sodificação, em solos Salino-Sódicos, os chamados Solonchaks-Solonétzicos (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987) em que o Na^+ da solução do solo acumula-se no complexo de troca. Depois, por intermédio da solonização, subprocesso de dessalinização, estes solos podem se transformar em Sódicos, os chamados Solonetz (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987), havendo então a lavagem dos sais solúveis (principalmente compostos por Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) e um grande acúmulo relativo de Na^+ no complexo de troca.

A intensificação da lixiviação destes solos resulta na lavagem inclusive do Na^+ e sua substituição por H^+ e Al^{3+} . Esse processo pedogenético, chamado de solodização, implica na degradação dos solos Sódicos e na formação de solos Sódicos degradados principalmente em superfície, os chamados Solonetz-Solodizados (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987). Se a lixiviação for ainda mais intensa, podem-se formar solos Sódicos degradados em toda extensão do perfil, os chamados Solods (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987). Os Solods tendem, com o tempo, a tornarem-se solos não mais halomórficos (Ribeiro, Barros e Freire, 2009).

Na sub-região da Nhecolândia, os solos Salino-Sódicos das lagoas salinas estão sujeitos ao processo pedogenético de solonização (subprocesso de sodificação). A formação de lagoas salobras devido à entrada atípica de águas doces e ácidas das inundações nas lagoas salinas têm substituído esse processo pelo de solonização (subprocesso de dessalinização) e solodização nos solos dessas lagoas, dando origem, respectivamente, a solos Sódicos e Sódicos degradados em seus arredores (Furquim *et al.*, 2017).

1.3. Gênese de argilominerais nos solos afetados por sais da Nhecolândia

Os solos Salino-Sódicos adjacentes às lagoas salinas englobam uma variedade de argilominerais formados *in situ* (Furquim *et al.*, 2008; Furquim *et al.*, 2010a). No horizonte H na superfície perto do nível de água da lagoa, há predominância de esmectitas trioctedrais magnesianas (estevensitas e saponitas) formadas pela precipitação direta nas águas concentradas da lagoa salina (neoformação) (Furquim *et al.*, 2008). No horizonte B esverdeado e pouco permeável dos perfis nas partes mais altas do entorno da salina, predominam ilitas férricas e/ou glauconitas, caracterizadas por altos teores de Fe na lâmina octaedral, também neoformadas (Furquim *et al.*, 2010b). Nesses perfis localizados nas partes mais altas, ciclos menos frequentes de umedecimento/ressecamento são responsáveis pela abertura completa das entrecamadas das ilitas férricas/glauconitas, liberando K^+ e transformando-as em esmectitas ricas em ferro (Fe), classificadas como ferribeidelitas (Furquim *et al.*, 2008).

Figura 5 – Sequência clássica dos processos e etapas da formação dos solos afetados por sais

As prováveis transformações dos solos Salino-Sódicos, decorrentes da degradação das lagoas salinas, devem provocar intensas mudanças na assembleia mineralógica destes solos, pois em solos sujeitos ao processo de solonização (Salino-Sódicos e Solonetz), tanto ilita quanto esmectita são comumente relatadas (Churchman *et al.*, 1993; Joeckel e Clement, 2005; Monteiro *et al.*, 2012). Entretanto, minerais do grupo da ilita são geralmente herdados ou produtos de intemperismo de mica primária do material de origem. Já em solos sujeitos ao processo de solodização (Solonetz-Solodizados e Solods), há alguns poucos relatos sobre gênese de minerais, sendo a presença de ilita rara.

Considerando-se zonas de intemperismo submetidas à intensa lixiviação, portanto relativamente comparáveis ao ambiente onde há solodização, é comum a presença de esmectita transformada a partir de ilita ou outros minerais do grupo da mica por perda de K^+ das entrecamadas (Meunier, 2005; Galán e Ferrel, 2013). A natureza dessas transformações pode envolver a interestratificação entre os dois minerais (ilita-esmectita, I-S), gerando um componente de natureza intermediária e com modificações cristaloquímicas pontuais no retículo dos minerais à medida que o processo avança (Adelga *et al.*, 2009). Desta forma, as ilitas férricas e glauconitas originadas nos arredores das lagoas salinas podem estar se transformando em esmectitas com formação de interestratificados I-S nos solos Sódicos e Sódicos degradados da Nhicolândia.

Em condições ainda mais intensas de intemperismo e acidez, esmectitas pode sofrer dissolução ou se transformar gradualmente para caulinitas, por meio de reações que não envolvem a ruptura total da estrutura. Essas mudanças cristaloquímicas progressivas condicionam a formação de fases interestratificadas caulinita-esmectita (K-S), que evoluem por meio da perda gradual de Si de uma das lâminas tetraedrais do mineral, inversão de tetraedros restantes e substituição de Mg/Fe por Al na lâmina octaedral (Dudek *et al.*, 2006; Ryan e Huertas, 2009, 2013). Essa é uma possível via de transformação das esmectitas sujeitas ao processo de degradação geoquímica existente nos solos das lagoas salobras.

A identificação dos tipos de argilominerais nos solos submetidos à solonização (subprocesso de dessalinização) e solodização na Nhicolândia pode fornecer importantes informações sobre a gênese de argilominerais durante a evolução dos solos afetados por sais, tema muito pouco conhecido até então na literatura local e internacional. O reconhecimento de uma assembleia de argilominerais típica de cada estágio de evolução dos solos Sódicos e Sódicos degradados serve como mais um indicador da fase de evolução halomórfica em que se

encontra determinado solo, especialmente em outras áreas da Nhecolândia que estejam passando por degradação por avanço das águas doces e ácidas. Por fim, tais processos mineralógicos podem ter fortes impactos nas propriedades químicas do solo e no balanço geoquímico dos elementos maiores, como Si, Al, Fe, Mg e K, constituintes estruturais dos argilominerais, nos ecossistemas associados a esses solos.

OBJETIVOS E HIPÓTESE

1.4. Objetivo geral

Compreender os processos de gênese dos minerais de argila em solos submetidos à solonização e solodização nos arredores de três lagoas salobras, em comparação com os minerais originados em solos Salino-Sódicos nos arredores de uma lagoa salina preservada, no Pantanal da Nhecolândia.

1.5. Objetivos específicos

- Caracterizar a assembleia mineralógica das frações granulométricas de argila grossa (2-0,2 μm) e argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) de horizontes B nátricos esverdeados e horizontes transicionais observados nos solos;
- Quantificar os argilominerais dos solos estudados, através de Modelagem de padrões orientados de Difractometria de Raios X (DRX) da fração de argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) e argila grossa (2-0,2 μm);
- Comparar as assembleias mineralógicas dos diferentes solos, a fim de estabelecer possíveis relações genéticas entre elas;
- Relacionar processos específicos de transformação cristaloquímica dos filossilicatos à dinâmica pedológica, geomorfológica e hidrogeoquímica da região.

1.6. Hipótese

Parte-se da hipótese de que as modificações pedológicas e geoquímicas observadas nos solos das lagoas salobras, em relação aos das salinas, acarretariam modificações mineralógicas profundas nos horizontes B esverdeados, predominantemente compostos por ilitas férricas. Essas mudanças devem estar associadas à redução da salinidade das águas nos sistemas de lagoas salobras, levando à diminuição de ilitas e à predominância de esmectitas e caulinitas à medida que a salinidade e alcalinidade diminuem.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Argilas e argilominerais

Na pedologia, o termo “argila” refere-se geralmente às partículas do solo de origem natural, com granulometria inferior a 2 μm , que possuem certa plasticidade quando hidratadas. Esta fração granulométrica é constituída principalmente de argilominerais, sais solúveis, partículas de minerais residuais cristalinos e não cristalinos, carbonatos, óxidos metálicos, matéria orgânica e materiais amorfos (Santos, 1989; Moore e Reynolds, 1997; Luna e Schuchardt, 1999; Bergaya e Lagaly, 2006; Harvey e Murray, 2006; Murray, 2007; Klein e Dutrow 2008; Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009). Por possuírem dimensões micro ou nanométricas, as argilas só podem ser visualizadas individualmente por microscopias eletrônicas (de transmissão – MET ou de varredura – MEV, por exemplo) (Coelho, Santos e Santos, 2007).

As argilas geralmente apresentam dimensão coloidal, ou seja, ao menos uma dimensão no intervalo entre 0,1 μm (1000 Å) e 0,001 μm (10 Å). As partículas coloidais são compostas por 10^3 a 10^9 átomos, podendo formar partículas esféricas, anisométricas lamelares, fibrosas ou placóides. As unidades cinéticas dos sistemas coloidais podem ser pequenas partículas sólidas, cristalinas ou amorfas, macromoléculas de polímeros orgânicos, gotículas de líquidos ou bolhas de gases (Santos, 1989; Hartz, 2005). Os sistemas dispersos com partículas anisométricas produzem, por agitação, o efeito óptico de ditindalismo (dupla difração), influenciando na viscosidade desses sistemas. Esse é um dos motivos da reologia dos sistemas “argila+água” ter grande importância nas aplicações tecnológicas, como em massas cerâmicas plásticas e em fluidos tixotrópicos (nos quais ocorrem mudança de viscosidade) para perfuração rotativa de poços de água e petróleo. As argilas entram facilmente em suspensão em contato com a água, formando dispersões coloidais, pois possuem partículas anisométricas muito pequenas (grande superfície específica) e com cargas elétricas específicas (Santos, 1989).

Os minerais conhecidos como “silicatos em camadas” (“*layer silicates*”) ou filossilicatos hidratados, segundo a Associação Internacional para Estudos de Argilas (AIPEA – *Association Internationale pour l'Étude des Argiles*), são geralmente predominantes na argila (< 2 μm), sendo os minerais responsáveis por conferir à esta fração suas principais características e propriedades. São constituídos essencialmente por partículas (cristais) quimicamente compostas, principalmente, por silício (Si^{4+}) e alumínio (Al^{3+}), podendo conter

elementos como ferro ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), sódio (Na^+), potássio (K^+), entre outros, assim como quantidades variáveis de água (Santos, 1989; Moore e Reynolds, 1997; Murray, 2007; Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

Há controvérsias na literatura para designar argilominerais como uma classe especificamente de filossilicatos hidratados, pois os Comitês de Nomenclatura Conjunta (JNCs *Joint Nomenclature Committees*) propuseram que os minerais não-filossilicatos poderiam se qualificar como argilominerais se eles conferissem plasticidade à argila e sofressem endurecimento mediante secamento ou aquecimento (Bergaya e Lagaly, 2006). Entretanto, no presente trabalho, será utilizado o conceito de argilominerais da AIPEA, que atrela o termo aos filossilicatos.

Os argilominerais apresentam muitas propriedades, direta ou indiretamente ligadas à sua estrutura primária, que dependem de muitos fatores, como os íons presentes na estrutura (tamanho, valência, eletronegatividade e energia de hidratação) e a interação com outras substâncias, principalmente água e íons (Moore e Reynolds, 1997). Algumas dessas propriedades são: i) ter uma estrutura de camada com uma dimensão na faixa nanométrica; ii) anisotropia das camadas ou partículas; iii) existência de vários tipos de superfícies: superfícies basais (planares) e de borda externas, bem como superfícies internas (entrecamadas); iv) a facilidade com que a superfície externa, e muitas vezes também interna, pode ser modificada (por adsorção ou troca de íons); v) plasticidade; vi) endurecimento quando secos ou aquecidos, se aplicando à alguns argilominerais; vii) capacidade de troca catiônica (CTC); viii) grande área superficial específica; ix) expansão (*swelling*); x) refratariedade e xi) tixotropia (Brindley, 1984; Bergaya e Lagaly, 2006).

2.2. Estrutura cristalina geral dos argilominerais

Os cristais possuem três dimensões que são produto da repetição de átomos, formando uma estrutura cristalina. Esta estrutura pode ser melhor representada pela cela unitária, que é uma porção que representa a composição química da estrutura e tem a mesma simetria nos três eixos cristalográficos (a , b e c). A cela unitária é definida pelos comprimentos ao longo dos eixos cristalográficos e pelos ângulos entre eixos da cela unitária, formados pelas arestas (α , β e γ) (**Figura 6**) (Santos, 1989; Moore e Reynolds, 1997; Suryanarayana e Norton, 1998; Pecharsky e Zavalij, 2009; Waseda, Matsubara e Shinoda, 2011).

Figura 6 – Cella unitária em três dimensões

Fonte: Adaptado de Pecharsky e Zavalij (2009).

Um plano cristalino é definido como um sistema de pontos (retículo cristalino recíproco) que estão em um mesmo plano e cortam os eixos cristalográficos nas dimensões da célula unitária. Geralmente são usados os índices de Miller para definir este plano e, na notação de Miller, os planos cristalinos são indicados pelas letras h , k e l (**Figura 7**). O plano 001 ($00l$), por exemplo, é o plano preferencial de difração dos argilominerais, já que os planos paralelos às folhas estruturais são perpendiculares ao eixo cristalográfico c (Santos, 1989; Moore e Reynolds, 1997; Suryanarayana e Norton, 1998; Pecharsky e Zavalij, 2009; Waseda, Matsubara e Shinoda, 2011).

Figura 7 – Exemplo de alguns índices para planos e direções em um sistema cúbico

Fonte: Adaptado de Waseda, Matsubara e Shinoda (2011).

A combinação específica de elementos de simetria presentes em um grupo de pontos, levando em conta o sistema de coordenadas cristalográficas, forma um sistema cristalino, que para facilitar as descrições matemáticas e geométricas dos elementos de simetria de um cristal, foram divididos em sete sistemas, que estão listados na **Tabela 1** (Pecharsky e Zavalij, 2009).

Tabela 1 – Sistemas cristalinos, forma e parâmetros da cela unitária

Sistema cristalino	Forma e parâmetros da cela unitária
Triclínico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cúbico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Fonte: Adaptado de Pecharsky e Zavalij (2009).

Os argilominerais ocorrem nos sistemas cristalinos monoclínico e triclínico. São formados por folhas tetraédricas e octaédricas, sendo que cada tetraedro é ligado aos tetraedros adjacentes por compartilhamento de 3 átomos de oxigênio basais (O_b) pelos vértices (**Figura 8a**), formando uma malha de padrão hexagonal em duas dimensões ao longo das direções cristalográficas a e b (**Figura 8b**) (Brindley, 1984; Moore e Reynolds, 1997; Brigatti, Galán e Theng, 2006; Guggenheim *et al.*, 2006).

Figura 8 – Tetraedro [TO_4] (a) e folha tetraédrica (b)

Legenda: T – cátion; O_a – oxigênio apical; O_b – oxigênio basal; a e b – parâmetros da cela unitária. Fonte: Adaptado de Brigatti, Galán e Theng (2006).

Já nas folhas octaédricas, as conexões entre cada octaedro com os octaedros vizinhos são por compartilhamento de arestas, formando uma simetria hexagonal ou pseudo-hexagonal (**Figura 9b**). Si^{4+} , Al^{3+} e Fe^{3+} são os cátions tetraédricos mais comuns, já Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} são os cátions octaédricos mais comuns, porém já foram identificados outros cátions como Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} . Os octaedros possuem duas configurações diferentes em relação à posição das hidroxilas (OH), as orientações *cis* e *trans* (**Figura 9a**) (Brindley, 1984; Moore e Reynolds, 1997; Brigatti, Galán e Theng, 2006; Guggenheim *et al.*, 2006). No isômero *cis* os dois ligantes representados por O_{oct} ocupam os vértices adjacentes do octaedro, enquanto no *trans* estão em vértices opostos (Atkins e Jones, 2001; Epstein e Rosenberg, 2003).

Figura 9 – Octaedros com orientações *cis* e *trans* (a) e folha octaédrica com os *cis* e *trans*-octaedros (b)

Legenda: M – cátion; O_a – oxigênio apical; a e b – parâmetros da cela unitária; O_{oct} – posição octaédrica aniônica. Fonte: Adaptado de Brigatti, Galán e Theng (2006).

Os oxigênios apicais (O_a) livres dos tetraedros estão direcionados para o mesmo lado da folha e conectam as folhas tetraédricas e octaédricas para formar um plano com a posição octaédrica aniônica ($\text{O}_{\text{oct}} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{O}$). Esses ânions estão situados perto do centro de cada estrutura tetraédrica composta por seis tetraedros, porém não são compartilhados com estes tetraedros. As estruturas de camada 1:1 são a repetição de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica e as estruturas de camada 2:1 são a repetição de uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas (**Figura 10**) (Moore e Reynolds, 1997; Brigatti, Galán e Theng, 2006).

Figura 10 – Modelos de estruturas de camadas 1:1 e 2:1

Legenda: M e T – cátions; O_a – oxigênio apical; O_b – oxigênio basal; O_{oct} – posição octaédrica aniônica. Fonte: Adaptado de Brigatti, Galán e Theng (2006).

Na estrutura de camada 1:1, há uma cela unitária composta por seis sítios octaédricos, sendo quatro na orientação *cis* e dois na orientação *trans* e, quatro sítios tetraédricos. Já na estrutura de camada 2:1, há uma cela unitária composta por seis sítios octaédricos e oito sítios tetraédricos. Quando todos os seis sítios octaédricos são ocupados têm-se uma estrutura conhecida como trioctaédrica (**Figura 11a**) e, se apenas quatro dos seis sítios octaédricos forem ocupados, têm-se uma estrutura dioctaédrica (**Figura 11b**). Para facilitar, a fórmula estrutural é comumente baseada em três sítios octaédricos, ou seja, no conteúdo de metade da cela unitária (Meunier, 2005; Murray, 2007, Velde e Meunier, 2008).

Figura 11 – Representações de uma folha trioctaédrica (a) e uma dioctaédrica (b)

Legenda: M – cátion; O_a – oxigênio apical compartilhado com o tetraedro; a e b – parâmetros da cela unitária; O_{oct} – posição octaédrica aniônica compartilhada com o octaedro adjacente. Fonte: Adaptado de Brigatti, Galán e Theng (2006).

Os argilominerais 1:1, como as caulinitas (dioctaédricas), têm distância interplanar basal (d_{001}) de cerca de 0,7 nm, com uma superfície da camada constituída inteiramente de O_b da folha tetraédrica, enquanto a outra superfície é composta pelos ânions (principalmente grupos OH) da folha octaédrica (**Figura 12a**) (Dixon, 1989; Santos, 1989, White e Dixon, 2002; Guggenheim *et al.*, 2006 Murray, 2007, Velde e Meunier, 2008).

Nos argilominerais 2:1 a distância interplanar basal pode variar muito, ficando em torno de 0,9 nm para talcos e pirofilitas (**Figura 12b**), 1,0 nm para micas (**Figura 12c**), de 1,2 – 1,5 nm (ou mais) para esmectitas e vermiculitas (**Figura 12d**) e 1,4 nm para cloritas (2:1:1) (**Figura 12e**). Dois terços dos grupos hidroxila dos octaedros são substituídos por O_a dos tetraedros e ambas as superfícies da camada consistem em átomos O_b da folha tetraédrica (Borchardt, 1989; Douglas, 1989; Fanning, Keramidas e El-Desoky, 1989; Santos, 1989; Kohut e Warren, 2002; Malla, 2002; Reid-Soukup e Ulery, 2002; Thompson e Ukrainczyk, 2002; Zelazny, Thomas e Lawrence, 2002; Guggenheim *et al.*, 2006; Murray, 2007, Velde e Meunier, 2008).

Os talcos têm uma distância interplanar basal menor por este espaço estar vazio. As cloritas possuem uma folha octaédrica contínua no espaço interplanar, por isso são denominadas como minerais 2:1:1. Nas micas este espaço é ocupado por cátions alcalinos e alcalino-terrosos anidros e nas esmectitas e vermiculitas o espaço pode variar, por conter cátions alcalinos e alcalino-terrosos hidratados, aumentando quanto maior for a força do cátion presente e quanto mais moléculas de água forem trocadas por moléculas polares (Borchardt, 1989; Douglas, 1989; Fanning, Keramidas e El-Desoky, 1989; Santos, 1989; Kohut e Warren, 2002; Malla, 2002; Reid-Soukup e Ulery, 2002; Thompson e Ukrainczyk, 2002; Zelazny, Thomas e Lawrence, 2002; Guggenheim *et al.*, 2006; Murray, 2007, Velde e Meunier, 2008).

Por conta da dimensão lateral da folha tetraédrica ser geralmente maior que da folha octaédrica, ajustes ocorrem em uma ou ambas as folhas, desviando a estrutura da camada de uma simetria hexagonal ideal. Essas distorções podem ocorrer por três mecanismos diferentes: a) rotação do tetraedro adjacente, desviando em 120° cada ângulo do anel de 6 tetraedros; b) aumento da espessura da folha tetraédrica, reduzindo a área basal de cada tetraedro, desviando em $109^\circ 28'$ os conjuntos O_a -T- O_b) e c) inclinação do plano do oxigênio basal tetraédrico (Santos, 1989, Moore e Reynolds, 1997; Meunier, 2005; Brigatti, Galán e Theng, 2006).

Figura 12 – Estruturas de camadas dos principais argilominerais

Legenda: (a) camada 1:1 (caulinita e serpentina); (b) camada 2: 1 (pirofilita e talco); (c) camada 2:1 com cátions entrecamadas anidros (mica) – micas quebradiças possuem cátions bivalentes na entrecamada e micas verdadeiras possuem cátions monovalentes na entrecamada; (d) camada 2: 1 com cátions entrecamadas hidratados (esmectita e vermiculita); (e) camada 2:1 com cátions entrecamadas em coordenação octaédrica (clorita). Fonte: Adaptado de Brigatti, Galán e Theng (2006).

Quando há várias modificações estruturais em argilominerais que possuem mesmo tipo de camada da estrutura (1:1 ou 2:1) e composição idênticas ocorre o polimorfismo, tendo empilhamentos das camadas de diversas maneiras. A periodicidade normal às camadas varia entre os tipos politípicos de acordo com o número de camadas envolvidas na sequência de empilhamento e, nos argilominerais pequenos, desvios estequiométricos de até 0,20 átomos por unidade de fórmula dentro de uma mesma série politípica são comuns (Velde, 1992; Moore e Reynolds, 1997; Velde e Meunier, 2008).

As estruturas de camada 1:1 e 2:1 podem ser eletricamente neutras ou carregadas negativamente. A neutralidade elétrica ocorre se: a) a folha octaédrica possuir cátions trivalentes (R^{3+}) em dois sítios octaédricos (geralmente Al^{3+} e Fe^{3+}), com uma vacância ($\square$) no terceiro octaedro [$R_2^{3+}(OH)_6$]; b) cátions divalentes (R^{2+} , geralmente Fe^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+}) ocuparem todos os sítios octaédricos [$R_2^{2+}(OH)_6$] e c) a folha tetraédrica possuir Si^{4+} em todos os tetraedros. As cargas negativas permanentes são geradas em três situações a) se ocorrer uma substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos sítios tetraédricos; b) uma substituição de cátions de carga mais baixa em sítios octaédricos por Al^{3+} ou Mg^{2+} em sítios octaédricos e/ou c) se ocorrer a presença de vacâncias. A variabilidade de carga é muito comum nos argilominerais 2:1 e neles a carga negativa da camada varia de um mínimo de 0,2 apuf/22 (átomos por unidade de fórmula, baseada em 22 ânions) nas montmorilonitas e hectoritas a 2,0 apuf/22 em micas quebradiças. (Moore e Reynolds, 1997; Meunier, 2005; Murray, 2007, Velde e Meunier, 2008).

Já nos argilominerais 1:1, a carga da camada é geralmente muito baixa e a geração de cargas ocorre principalmente de forma variável, podendo ser geradas tanto cargas positivas como negativas em decorrência da variação de pH. Em valores baixos de pH, os grupos aluminol ($Al^{3+}-OH^-$) desses argilominerais fixam prótons H^+ , formando grupos $Al^{3+}-H_2O$ e são geradas cargas positivas. Já em valores altos de pH, as moléculas de água (H_2O) são substituídas por um grupo OH^- e cargas negativas são geradas (Stumm, 1992; Velde e Meunier, 2008).

2.3. Estruturas de superfície e suas propriedades nos argilominerais

Há duas estruturas de superfície possíveis nos argilominerais: siloxana e hidroxil. Suas propriedades dependem de alguns fatores, que incluem principalmente a composição química, natureza dos átomos da superfície (principalmente hidrogênio e oxigênio), extensão e o tipo de sítios defeituosos, carga das camadas e os tipos de cátions trocáveis (Schoonheydt e Johnston, 2006).

A superfície neutra siloxana é a menos reativa e ocorre nos argilominerais 1:1, no lado dos tetraedros de Si^{4+} , e nos argilominerais 2:1 em que não ocorreu substituição isomórfica, como nos talcos e nas pirofilitas (argilominerais hidrofóbicos), por exemplo (Yariv, 1992; Giese e van Oss, 1993; Michot *et al.*, 1994; Charnay, Lagerge e Partyka, 2001; Meunier, 2005; Velde e Meunier, 2008). As superfícies siloxanas não são polares e formam ligações de hidrogênio muito fracas com as moléculas de água, que são formadas e quebradas instantaneamente pelo movimento dessas moléculas, tendo uma baixa interação (Tunega *et al.*, 2002; Velde e Meunier, 2008). Os átomos de oxigênio existentes nessa superfície doam elétrons relativamente fracos (bases de Lewis) e não formam interações fortes com as moléculas de água (Meunier, 2005; Schoonheydt e Johnston, 2006).

A substituição isomórfica é um parâmetro muito importante nos argilominerais 2:1 e dita muitas propriedades físicas e químicas de sua superfície. Quando essa substituição ocorre na folha octaédrica, a carga negativa gerada é maior e o caráter de base de Lewis da superfície siloxana é aumentado (Sposito, 2008). A substituição isomórfica pode ocorrer em vários lugares da estrutura e dependendo da sua extensão, os locais que ficam carregados negativamente são separados por distâncias que variam de 0,7 nm a 20 nm na superfície basal, sendo que essas cargas negativas resultantes são equilibradas por cátions trocáveis (como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) que têm entalpias propícias para hidratação, variando de -300 a -1500 kJ mol⁻¹ (Atkins e de Paula, 2009; Schoonheydt e Johnston, 2006). Quando esses cátions adquirem raios de hidratação completos ou parciais, o argilomineral passa a ter propriedades hidrofílicas e a água da hidratação adquire características físicas e químicas diferentes da água fora deste raio (Chang *et al.*, 1998; Greathouse e Sposito, 1998; Swenson *et al.*, 2000; Sutton e Sposito, 2001; Hensen e Smit, 2002).

A superfície hidroxil é a mais reativa em alguns argilominerais e ocorre em argilominerais 1:1 como na caulinita, haloisita e serpentina; também nos 2:1:1 como as cloritas e, em hidróxidos, como gibbsita e brucita. Tendo como exemplo a caulinita, mostrada na **Figura 13**, as superfícies siloxana e hidroxil têm estruturas muito diferentes, mas com superfícies químicas correspondentes. A superfície hidroxil interage fortemente com água, diferentemente da siloxana. Quando esta superfície é coordenada com átomos metálicos que possuem ambiente de coordenação completo, a reatividade química fica muito baixa, como ocorre nas gibbsitas e goetitas (Tunega *et al.*, 2002; Meunier, 2005; Schoonheydt e Johnston, 2006; Velde e Meunier, 2008).

Figura 13 – Superfícies siloxana e hidroxil da caulinita

Fonte: Adaptado de Schoonheydt e Johnston (2006).

Os grupos hidroxil que ficam localizados em bordas quebradas, degraus e defeitos correlatos de argilominerais e óxidos da fração argila são chamados de grupos OH terminais, que estão subcoordenados e carregam uma carga positiva ou negativa dependendo do tipo do íon metálico e do pH do meio. O valor de pH onde a carga de superfície líquida é zero é chamado de ponto de carga zero (PCZ). Quando em um mineral o valor do pH é superior ao do PCZ, a superfície de borda terá uma carga negativa líquida que vai acumular espécies catiônicas e quando o contrário ocorre, tem-se uma superfície de borda com carga positiva líquida que vai acumular espécies aniônicas. Quando há grupos terminais Al-OH e Fe-OH, a sua afinidade com o íon fosfato, por exemplo, é tão grande, que a adsorção deste é feita independentemente do valor do pH (Meunier, 2005; Schoonheydt e Johnston, 2006; Velde e Meunier, 2008).

2.4. Argilominerais de interesse para este trabalho

2.4.1. Grupo do caulim

Os argilominerais do grupo do Caulim incluem caulinita, haloisita, dickita e nacrita (por ordem de abundância), sendo que todos esses possuem uma estrutura composta de Al^{3+} na folha octaédrica e Si^{4+} na folha tetraédrica, podendo ocorrer em alguns casos, substituição isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e V^{3+} . Como mostrado anteriormente, minerais desse grupo, como a caulinita, possuem duas superfícies reativas, porém, tanto os oxigênios na superfície siloxana quanto as hidroxilas na superfície hidroxil são totalmente satisfeitos com carga, resultando em superfícies relativamente não reativas (Dixon, 1989; White e Dixon, 2002).

Caulinita, dickita e nacrita são polítipos e, portanto, compartilham a mesma fórmula química, mas diferem na maneira como as camadas 1:1 são empilhadas (**Figura 14**). Essas diferenças no empilhamento causam mudanças nas ligações de H^+ entre as camadas, de modo a corrigir o tamanho desajustado entre as folhas octaédricas e tetraédricas e as dimensões das celas unitárias. A haloisita é um polimorfo hidratado da caulinita com camadas curvas e um espaçamento basal de 1 nm que diminui para cerca de 0,7 nm quando sofre desidratação (Bailey, 1980; Dixon, 1989; Moore e Reynolds, 1997; White e Dixon, 2002; Brigatti, Galán e Theng, 2006).

Figura 14 – Sequência de empilhamento em minerais do grupo do caulim

Legenda: Círculos pretos indicam os sítios octaédricos ocupados e os quadrados brancos correspondem aos sítios octaédricos vazios.
Fonte: Adaptado de Moore e Reynolds (1997).

As caulinitas são os argilominerais do grupo do caulim mais abundantes e são formadas pelo empilhamento regular de camadas 1:1, contendo uma folha de tetraedros de SiO_4 e uma folha de octaedros de $Al_2(OH)_6$ que são ligadas pelos oxigênios apicais (**Figura 15**). Apresentam uma estrutura fortemente polar e uma estrutura de cela unitária monoclínica ou triclínica (**Figura 16**), quase não havendo substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, que é eletricamente neutra. A distância interplanar das caulinitas é de 0,7 nm (7 Å) e os cátions de Al^{3+} ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) e neutralizam as cargas residuais dos silicatos. As folhas, tanto tetraédricas como octaédricas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos a e b , sendo empilhadas na direção do eixo c (Dixon, 1989; White e Dixon, 2002; Velde e Meunier, 2008).

Figura 15 – Estrutura de uma camada de caulinita

Fonte: Adaptado de USGS (2020).

Figura 16 – Sistema cristalino da caulinita

Fonte: Adaptado de USGS (2020).

O único elemento mais comumente relatado que é substituído na estrutura das caulinitas é o Fe, que pode vir de pequenos cristais de óxidos de Fe e de outros minerais associados com as caulinitas. As caulinitas podem ser observadas em diferentes frações do solo, porém são mais comumente observadas na fração de argila grossa e silte fino. A forma de partícula mais comum para as caulinitas é de placas pseudo-hexagonais (**Figura 17**). Esse tipo de morfologia tem esse nome, pois ângulos de 120° são observados, porém a simetria hexagonal não está presente na estrutura do cristal (Dixon, 1989; White e Dixon, 2002; Brigatti, Galán e Theng, 2006).

Figura 17 – Cristal de caulinita identificado por STEM

Fonte: Autoria própria (2018).

As caulinitas possuem a menor carga entre os argilominerais mais comuns e tipicamente têm uma CTC de 10 a 50 mmol_c kg⁻¹, com PCZ entre 4 e 5. Quando o pH está abaixo dessa faixa valor, as partículas de caulinita terão uma carga líquida da superfície positiva e se o pH estiver acima, terão carga líquida da superfície negativa (Dixon, 1989; Braggs *et al.*, 1994; White e Dixon, 2002). A carga positiva das caulinitas em valores baixos de pH tornam-as fontes importantes de CTC nos solos. A área superficial específica das caulinitas depende do tamanho da partícula das amostras individuais e pode variar de 5 a 39 m² g⁻¹ (Dixon, 1989; Dixon, 2002; White e Dixon, 2002).

2.4.2. Grupo das micas

O termo micas é usado para micas primárias como muscovita e biotita e para os argilominerais illita e glauconita, conhecidos como micas secundárias. Todas as micas são silicatos do tipo 2:1, com folha octaédrica que contém usualmente Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe . As micas primárias possuem uma carga de camada geralmente de 1 apuf/22 e as micas secundárias, como a illita, possuem uma carga de camada que varia de -0,6 a -0,9 apuf/22 (Fanning, Keramidas e El-Desoky, 1989; Brigatti e Guggenheim, 2002; Thompson e Ukrainczyk, 2002).

As micas primárias podem ser transformadas por intemperismo físico, químico e biológico em illitas, vermiculitas, esmectitas e caulinitas. São importantes fontes de K^+ para a nutrição das plantas, locais de fixação de cátions fracamente hidratados, como NH_4^+ , Rb^+ e Cs^+ ; ou fontes de Fe^{2+} , já que podem estar envolvidas em reações de oxidação-redução no solo. A área total superficial das micas pode variar de 70×10^3 a $150 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ e é restrita às superfícies externas. Usualmente ocorrem na forma de flocos (*flakes*) e apresentam estrutura de cela unitária monoclinica (**Figura 18**) (Fanning, Keramidas e El-Desoky, 1989; Brigatti e Guggenheim, 2002; Thompson e Ukrainczyk, 2002).

As illitas são os argilominerais mais comuns do grupo das micas, formados por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica que são empilhadas, tendo uma distância interplanar basal fixa de 1 nm ($10 \text{ \AA}$) (**Figura 19**). Elas têm uma estrutura semelhante à das montmorilonitas (esmectitas), mas têm uma maior substituição de Si^{4+} por Al^{3+} , tendo maior carga na estrutura cristalina (variando de -0,6 a -0,9 apuf/22). Essa carga é neutralizada por cátions de K^+ , formando uma estrutura rígida e não expansível. O cátion octaédrico dominante nas illitas é o Al^{3+} , porém pode-se ter também illitas magnesianas e férricas, tendo caráter dioctaédrico (Santos, 1989; Brigatti e Guggenheim, 2002; Brigatti, Galán e Theng, 2006; Velde e Meunier, 2008).

A CTC da maioria das micas é baixa, de 50 a 150 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, porém para as illitas esse valor pode variar de 150 a 400 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, decorrente de interestratificações com outros minerais. Sua área superficial específica pode chegar a $150 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, relatada em illitas de sedimentos marinhos por Środoń *et al.* (1986). Definir com exatidão as características das illitas não é simples, já que nos solos não ocorrem comumente sozinhas e geralmente estão em estruturas interestratificadas com caulinitas, esmectitas e vermiculitas (Fanning, Keramidas e El-Desoky, 1989; Thompson e Ukrainczyk, 2002).

Figura 18 – Sistema cristalino da muscovita

Fonte: Adaptado de USGS (2020).

Figura 19 – Estrutura de uma camada de ilita

Fonte: Adaptado de USGS (2020).

2.4.3. Grupo das esmectitas

As esmectitas são argilominerais 2:1 com uma carga total negativa da camada entre 0,2 e 0,6 apuf/22. São constituídas por duas folhas tetraédricas de silicato e uma folha octaédrica, unidas pelos oxigênios apicais (**Figura 20**), e apresentam estrutura de cela unitária monoclinica (**Figura 21**). Podem ocorrer substituições isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} nas posições tetraédricas e têm-se nas posições octaédricas principalmente Al^{3+} , Fe e Mg^{2+} (Borchardt, 1989; Reid-Soukup e Ulery, 2002; Velde e Meunier, 2008).

As esmectitas podem ser trioctaédricas, como a saponita, hectorita e estevensita ou dioctaédricas, como a montmorilonita, beidelita e nontronita. Por terem camadas com desequilíbrio elétrico em cada cela unitária causado por substituições isomórficas, os cátions neutralizantes não são fixados de forma irreversível e podem ser trocados por outros. Assim, há camadas sucessivas com ligações fracas, propiciando a entrada de água ou de moléculas polares, o que expande a entrecamada das esmectitas (podendo passar de 1,5 nm) (Borchardt, 1989; Santos, 1989; Reid-Soukup e Ulery, 2002; Brigatti, Galán e Theng, 2006; Velde e Meunier, 2008).

Os cátions mais comuns nos sítios tetraédricos das esmectitas são Si^{4+} e Al^{3+} e nos sítios octaédricos há geralmente cátions como Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Li^{+} . A carga negativa nas esmectitas é balanceada por cátions trocáveis hidratados na entrecamada, como Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} (Borchardt, 1989; Santos, 1989; Reid-Soukup e Ulery, 2002; Brigatti, Galán e Theng, 2006).

As esmectitas apresentam propriedades intrínsecas, como: i) partículas de tamanho coloidal; ii) alto grau de desordem de empilhamento de camada; iii) carga de camada moderada; iv) grande CTC, que é pouco dependente do pH do ambiente; v) pequena capacidade de troca aniônica (CTA) dependente do pH; vi) expansão das entrecamadas, dependendo da umidade do ambiente; vii) propensão para adsorver e propiciar reações de troca catiônica nas entrecamadas de substâncias estranhas, incluindo compostos orgânicos e macromoléculas e viii) capacidade de alguns íons (por exemplo, Li^{+} e Na^{+} nas formas trocáveis) de evidenciar a grande expansão da entrecamada em contato com a água, sendo que em condições ótimas, as camadas podem se dissociar completamente (delaminar) (Bergaya e Lagaly, 2006).

Figura 20 – Estrutura de uma camada de esmectita (montmorilonita)

Fonte: Adaptado de USGS (2020).

Figura 21 – Sistema cristalino de esmectitas dioctaédricas

Fonte: Adaptado de USGS (2020).

As esmectitas costumam ter tamanhos muito pequenos e se concentram principalmente na fração de argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) nos solos. Por serem muito pequenas e por terem capacidade expansiva, possuem alta área superficial específica, que pode variar de 600 a 800 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Borchardt, 1989; Reid-Soukup e Ulery, 2002). As bordas das estruturas das esmectitas têm ligações quebradas onde são geradas cargas dependentes do pH, pois muitas dessas ligações atraem H^+ ao invés de outros cátions quando o pH está abaixo de 7. Em valores acima de 7, a falta de H^+ na solução do solo permite que outros cátions participem da reação de troca, aumentando a CTC à medida que o pH aumenta. As substituições isomórficas nas folhas octaédricas e tetraédricas geram cargas permanentes que também influenciam na CTC das esmectitas, que pode variar de 470 a 1620 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Grim e Güven, 1978; Borchardt, 1989; Sparks, 1995; Reid-Soukup e Ulery, 2002).

2.4.4. Grupo das vermiculitas

As vermiculitas são argilominerais 2:1 expansíveis constituídos por duas folhas tetraédricas de silicato e uma folha octaédrica, unidas pelos oxigênios apicais (**Figura 22**). Apresentam estrutura de cela unitária monoclinica (**Figura 23**) e podem ocorrer em formas macroscópicas que são exclusivamente trioctaédricas e quando ocorrem na fração argila em forma de argilominerais, podem ser tanto dioctaédricas, como trioctaédricas (Malla, 2002; Brigatti, Galán e Theng, 2006).

Diferente das esmectitas, as vermiculitas possuem expansão entrecamadas limitada por conta de uma carga (negativa) maior ($> 0,6 \text{ apuf}/22$), decorrente principalmente da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} em sítios tetraédricos. A carga negativa nas vermiculitas é balanceada por cátions trocáveis hidratados na entrecamada, geralmente Ca^{2+} e Mg^{2+} . Algumas características importantes das vermiculitas são: (i) posição e ordenação de moléculas de água e cátions trocáveis; (ii) ordem ou desordem da substituição isomórfica na folha tetraédrica; (iii) deslocamentos sucessivos entre as camadas 2:1, bem como dentro das entrecamadas; (iv) rotação e inclinação de tetraedros (Douglas, 1989; Santos, 1989; Malla, 2002; Brigatti, Galán e Theng, 2006).

Figura 22 – Estrutura de uma camada de vermiculita magnésiana

Fonte: Adaptado de USGS (2020).

Figura 23 – Sistema cristalino das vermiculitas

Fonte: Adaptado de USGS (2020).

Nos solos as vermiculitas ocorrem geralmente associadas a outros argilominerais, como a illita, formando interestratificações que são difíceis de caracterizar apenas com difratogramas qualitativos, sendo importante uma Modelagem para identificar as interestratificações de outros argilominerais com as vermiculitas. As vermiculitas possuem alta área superficial específica, que fica em torno de $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Malla, 2002).

A CTC nas vermiculitas que ocorrem na fração argila é bastante elevada e varia de 1300 a $2100 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, sendo maior até que a das esmectitas. A distribuição de carga da camada nas vermiculitas é mais comumente tida como heterogênea, já que há variação da carga de uma camada para outra, ou mesmo de uma parte da camada para outra. A carga da camada nas vermiculitas pode se originar tanto na folha tetraédrica como na folha octaédrica e a variação na distribuição da carga nessas folhas, afeta o comportamento dos cátions e da expansão das entrecamadas (Malla, 2002; Brigatti, Galán e Theng, 2006).

2.4.5. Argilominerais interestratificados

Os argilominerais com estruturas interestratificadas podem ser constituídos por dois ou mais componentes diferentes (menos comuns) e ocorrem com mais frequência nos argilominerais 2:1. Podem ter: a) estruturas interestratificadas ordenadas ou regulares se diferentes camadas foram alternadas ao longo da direção *c* em um padrão periódico (por exemplo, se existirem camadas genéricas representadas por A e B, podem-se ter configurações como ...ABABAB... ou ...AABAABAA... ou ...AAAABAAAABAAAAB... etc.) e b) estruturas interestratificadas desordenadas ou irregulares se o empilhamento ao longo da direção *c* for aleatório (por exemplo, ...ABBABAA... ou AAABABBAAAAABABA... etc.). Na **Figura 24** têm-se a representação de interestratificações entre camadas 2:1 anidras com periodicidade de cerca de 1 nm e 2:1 hidratadas com periodicidade de cerca de 1,4 nm (Santos; 1989; Sawhney, 1989; Velde, 1992; Moore e Reynolds, 1997; Brigatti, Galán e Theng, 2006; Velde e Meunier, 2008).

As sequências regulares de interestratificação têm uma nomenclatura específica, como: rectorita (mica dioctaédrica – esmectita dioctaédrica); tosudita (clorita dioctaédrica – esmectita dioctaédrica); corrensita (vermiculita trioctaédrica – clorita trioctaédrica); alietita (talco – esmectita trioctaédrica), por exemplo. Se houver um tipo de dois componentes com periodicidade diferente em d_{001} com interestratificado aleatório, este é nomeado de acordo com os argilominerais constituintes, como: illita-esmectita; illita-clorita; illita-vermiculita, caulinita-esmectita e caulinita-illita (Bailey, 1982; Sawhney, 1989; Velde, 1992; Drits, 1997).

Figura 24 – Representação de filossilicatos interestratificados regulares e randômicos

Legenda: A e B são camadas com diferentes periodicidades na direção *c* do eixo cristalográfico. Fonte: Adaptado de Brigatti, Galán e Theng (2006).

Nas interestratificadas com empilhamento aleatório, a sequência pode apresentar irregularidades, como os interestratificados de: a) ilita (1 nm) e esmectita (1,4 nm); b) serpentina (0,7 nm) e clorita (1,4 nm) ou c) camadas com espaçamento basal semelhantes, mas com estruturas diferentes que têm empilhamento aleatório de vacâncias *cis* e *trans* nas camadas de ilitas (Sawhney, 1989; Drits, 1997).

Nos solos, algumas interestratificações ocorrem na transição entre uma estrutura e outra, como uma fase intermediária e sua importância, embora pouco compreendida, é provavelmente a chave para entender a estabilidade mineral dos argilominerais em muitos solos. Apesar das interestratificações serem mais estudadas entre dois argilominerais, podem ocorrer também entre três argilominerais diferentes e estudos mais recentes têm mostrado que isso é mais comum do que se pensava (Velde e Meunier, 2008).

A Difractometria de Raios X (DRX) que é comumente usada para a identificação dos argilominerais, pode apontar possíveis interestratificações irregulares, quando há reflexões basais d_{001} diferentes daquelas conhecidas, desviando da lei de Bragg por decorrência da variação aleatória da periodicidade basal ao longo do eixo *c* (Sawhney, 1989; Drits e Tchoubar, 1990). Porém, quando se têm interestratificados com sequências de camadas diferentes, mas com mesma espessura, ou com espessura em que uma é o inteiro múltiplo da outra, como clorita-serpentina, a DRX denota reflexões basais de uma fase regular conhecida (Bailey, 1982; Sawhney, 1989; Drits, 1997).

A DRX utilizada de forma qualitativa é muito pouco elucidativa para a identificação de argilominerais interestratificados e uma das técnicas mais completas é a de Modelagem dos padrões orientados de DRX, que propicia a identificação e quantificação dos argilominerais, principalmente os interestratificados e a caracterização das estruturas cristaloquímicas (Deocampo *et al.*, 2009; Andrade, 2015). Outra técnica complementar pode ser a Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (METAR), para poder enxergar visualmente, possíveis interestratificações (Banfield e Bailey, 1996; Moore e Reynolds, 1997).

2.5. Gênese de argilominerais em ambientes de intemperismo

Os argilominerais podem ser formados por neoformação, herança ou transformação (Figura 25). O primeiro processo é a precipitação direta da solução ou através do envelhecimento de materiais amorfos, como cinzas vulcânicas vítreas. Os minerais herdados são aqueles provenientes diretamente do material de origem ou transportados da área-fonte para a bacia sedimentar com pouca modificação. A transformação ocorre quando os argilominerais neoformados e/ou herdados modificam-se por diagênese, metamorfismo de baixo grau, intemperismo ou pedogênese (Galán, 2006; Velde e Meunier, 2008).

Figura 25 – Caminhos para a formação de argilominerais em ambientes de intemperismo

Legenda: Os minerais em **negrito** indicam os produtos mais prováveis. Entre parêntesis estão os minerais que não se formam facilmente de acordo com esse caminho, ou são raros. Os argilominerais derivados de outros silicatos formadores de rocha podem ser formados por transformação e/ou neoformação. (*) ilita pode ser considerada como herdada nos solos e como o primeiro produto de degradação da muscovita; (**) a clorita pode ser herdada ou transformada de biotita; e (***) algumas esmectitas e paligorsquitas podem ser herdadas nos solos. B: biotita; Ch: clorita; I: ilita; S: esmectita e V: vermiculita. Fonte: Adaptado de Galán (2006).

Em ambientes onde ocorre intemperismo, a maioria dos silicatos das rochas é destruída e, assim, a maioria dos argilominerais são formados por dissolução incongruente de silicatos instáveis e a reação do argilomineral instável com compostos menos solúveis pode produzir novos argilominerais. Quando ocorre a precipitação direta da solução há a formação de argilominerais neoformados com composições bem diferentes dos minerais parentais (dissolvidos) e, quando um argilomineral torna-se instável por causa de drenagem intensa, há maior possibilidade de formação de óxidos e a liberação de íons (Galán, 2006; Velde e Meunier, 2008).

As caulinitas são os argilominerais 1:1 mais comuns nos solos, podendo ser neoformadas, transformadas ou herdadas de um material parental. Elas podem ser formadas a partir de muscovita e biotita, com presença de illita, em ambientes como poros de arenitos, por precipitação direta, ou até mesmo transformadas de outros argilominerais, como esmectitas e vermiculitas. Caulinitas podem ser formadas quando a lixiviação é intensa em algum ambiente, com baixa concentração de cátions básicos e com condições ácidas (pH em torno de 5), onde os óxidos e hidróxidos de Al^{3+} reagem com a sílica de atividade moderada. As caulinitas formadas por intemperismo ou neoformadas em solos são comumente desordenadas, férricas (Fe^{3+} advindo de substituição isomórfica) e interestratificadas, com esmectitas, por exemplo. (Linares e Huertas, 1971; La Iglesia e Van Oosterwyck-Gastuche, 1978; Herbillon *et al.*, 1981; Dixon, 1989; Lanson *et al.*, 2002; White e Dixon, 2002).

As illitas geralmente são herdadas de rochas parentais (minerais micáceos e feldspatos), sendo formadas sob pressão e temperaturas bem diferentes daquelas da superfície terrestre. Além disso, podem também ser formadas por processos pedogenéticos (neoformação), o que é considerado raro (Fanning, Keramidas e El-Desoky, 1989; Wilson, 1999; Thompson e Ukrainczyk, 2002). As partículas de mica microscópicas e espessas muito ricas em K^+ quando clivadas, podem propiciar a formação de illitas com partículas muito finas e empobrecidas em K^+ (Fanning, Keramidas e El-Desoky, 1989; Roberts *et al.*, 1991; Romero *et al.*, 1992; Thompson e Ukrainczyk, 2002). A maioria das illitas são dioctaédricas e aluminosas, porém existem algumas illitas trioctaédricas raras, derivadas da biotita (Fanning, Keramidas e El-Desoky, 1989; Thompson e Ukrainczyk, 2002).

Quando se têm abundância de cátions básicos, alta atividade de sílica, alto pH, drenagem deficiente, rochas parentais ricas em bases (piroxênios e anfibólios) e topografia deprimida, há um ambiente propício para a formação de esmectitas. Essas condições ambientais podem

ocorrer em climas temperados ou até mesmo em climas tropicais, quando a lixiviação for limitada. No solo, as esmectitas podem ser herdadas, transformadas ou neoformadas e, aquelas que possuem composição diferente, podem se cristalizar localmente em microambientes de diferentes materiais de origem, sendo que as mais comuns são as montmorilonitas dioctaédricas e as beidelitas (geralmente enriquecidas em Fe). As esmectitas podem ser transformadas a partir de vermiculitas e também de ilitas, sendo este último processo não totalmente compreendido em ambientes de intemperismo (Borchardt, 1989; Aoudjit *et al.*, 1995; Reid-Soukup e Ulery, 2002).

As vermiculitas ocorrem comumente em solos e perfis de intemperismo desenvolvidos em rochas básicas e ácidas, geralmente interestratificadas com outros minerais. As vermiculitas trioctaédricas são formadas geralmente pelo intemperismo de micas primárias (biotita) por meio da liberação de K^+ das entrecamadas e oxidação do Fe^{2+} estrutural. Já as vermiculitas dioctaédricas podem ser derivadas de muscovitas compostas de grãos muito finos, com alta reatividade e alta área superficial específica e ocorre principalmente em ambientes de solos ácidos. As vermiculitas também podem ser originadas pela degradação da clorita por decomposição da folha octaédrica de alumínio presente nas entrecamadas (Douglas, 1989; Aoudjit *et al.*, 1996; Malla, 2002)

2.6. Difratometria de Raios X (DRX) na identificação de argilominerais

2.6.1. Geração de Raios X

Os Raios X são radiações eletromagnéticas e sua produção está associada à perda de energia de elétrons, sendo os comprimentos de onda dos raios X cerca de 1000 vezes menores que os da luz visível. A radiação eletromagnética é gerada toda vez que uma carga elétrica acelera ou desacelera. Consiste em ondas transversais onde vetores elétricos (E) e magnéticos (H) são perpendiculares entre si e ao vetor de propagação da onda (k) (**Figura 26a**). Os Raios X têm comprimentos de onda de 1×10^{-11} a 1×10^{-8} m (0,01 a 10 nm), que estão localizados entre os Raios γ e os Raios Ultravioletas, como é mostrado na **Figura 26b**, sendo que os comprimentos de onda, mais comumente usados em cristalografia, variam entre 5×10^{-11} e $2,5 \times 10^{-10}$ m (0,05 a 0,25 nm). (Santos, 1989; Moore e Reynolds, 1997; Suryanarayana e Norton, 1998; Pecharsky e Zavalij, 2009; Waseda, Matsubara e Shinoda, 2011).

Figura 26 – Esquema de onda transversal (a) e espectro de ondas eletromagnéticas (b)

Legenda: (a) esquema da onda eletromagnética transversal na qual vetores elétricos (E) e magnéticos (H) são mutuamente perpendiculares, e ambos são perpendiculares à direção do vetor de propagação da onda, k . O comprimento de onda, λ , é a distância entre as duas cristas de ondas vizinhas; (b) espectro das ondas eletromagnéticas, no qual a faixa de comprimentos de onda de Raios X típicos é sombreada e os limites entre diferentes tipos de ondas eletromagnéticas são difusos. Fonte: Adaptado de Pecharsky e Zavalij (2009). Elaboração: Autoria própria (2020).

A **Figura 27** representa esquematicamente um tubo de Raios X (que está em vácuo), no qual o filamento metálico (tungstênio) é aquecido por uma corrente elétrica de cerca de 40 kV. Este procedimento propicia a emissão de elétrons pelo filamento, sendo estes acelerados pela diferença de potencial elevada causada entre o filamento e o alvo metálico (Cu por exemplo), a fim de aumentar sua energia. Os elétrons emitidos pelo filamento interagem com os átomos do alvo metálico, que absorvem sua energia e reemitem como feixe de Raios X de alta intensidade que escapam pela janela do tubo (feita de berílio metálico) (Santos, 1989; Moore e Reynolds, 1997).

Figura 27 – Representação esquemática de um tubo de geração de Raios X

Fonte: Adaptado de FRCR (2020).

O elemento alvo atingido sofre transições eletrônicas nos orbitais internos dos átomos, que interagem com os elétrons acelerados pela corrente elétrica induzida, gerando radiação X, que é chamada de radiação característica do metal (Santos, 1989; Moore e Reynolds, 1997). Quando um átomo de cobre, por exemplo, é fortemente excitado, um elétron do orbital K (menos energético) pula de orbital e é substituído por um elétron do orbital seguinte (L), o qual perde uma quantidade de energia igual à diferença entre os orbitais K e L. Essa energia perdida é irradiada como um *quantum* de Raios X e emite uma radiação chamada de K_{α} (1 e 2) (quanto maior o número atômico do elemento, maior a frequência e menor o comprimento de onda) (Santos, 1989; Moore e Reynolds, 1997).

A radiação $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ é a utilizada para a obtenção de um feixe monocromático de Raios X, geralmente com alvo de cobre. Neste processo de interação também são formadas radiações K_{β} , que juntamente com a radiação branca são absorvidas por um filtro específico. Na maioria dos casos usa-se um comprimento de onda da radiação $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ do cobre de 0,15418 nm (Santos, 1989; Moore e Reynolds, 1997).

2.6.2. Difração de Raios X

A Difração de Raios X ocorre quando a radiação X interage com os átomos de alguma estrutura cristalina (argilominerais por exemplo) e causam uma interferência nas ondas eletromagnéticas presentes no feixe incidente de Raios X. Quando o comprimento de onda é semelhante ao do espaçamento de átomos em um cristal, isso origina um conjunto de feixes bem definidos, formando um padrão de difração. As posições e intensidades dos feixes difratados são registradas em função dos arranjos atômicos presentes na estrutura cristalina e também de outras propriedades atômicas (como o número atômico, por exemplo), sendo possível deduzir a disposição dos átomos no cristal e sua natureza química. Nos argilominerais, que possuem um plano cristalino regular, a identificação das fases é feita pelos picos de reflexão das distâncias interplanares de cada argilomineral (d_{001} , d_{002} , etc.) (Moore e Reynolds, 1997; Albers *et al.*, 2002; Tilley, 2006).

Quando os Raios X se propagam através de uma substância, a ocorrência dos seguintes processos deve ser considerada no fenômeno da Difração: 1) dispersão coerente, que produz feixes com o mesmo comprimento de onda que o feixe incidente (primário); 2) dispersão incoerente (ou Compton), na qual o comprimento de onda do feixe espalhado aumenta devido à perda parcial da energia do fóton em colisões com os elétrons do núcleo (efeito Compton) e 3) absorção dos Raios X, na qual alguns fótons são dissipados em direções aleatórias devido à dispersão, e alguns fótons perdem sua energia por ionização e/ou devido à Fluorescência de Raios X (FRX) (Suryanarayana e Norton, 1998; Pecharsky e Zavalij, 2009; Waseda, Matsubara e Shinoda, 2011).

Se as ondas dispersas estão em fase (coerentes), elas interferem de maneira construtiva e obtêm-se feixes difratados em direções específicas. Essas direções são determinadas pelo comprimento de onda (λ) da radiação incidente e pela natureza da amostra cristalina. A Difração nos diferentes planos cristalográficos segue a Lei de Bragg, esquematizada na **Figura 28** e definida por:

Equação 1 **$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$**

Em que λ o comprimento de onda dos Raios X, d a distância interplanar de um plano cristalino e θ o ângulo de incidência dos Raios X no alvo (Moore e Reynolds, 1997; Suryanarayana e Norton, 1998; Pecharsky e Zavalij, 2009; Waseda, Matsubara e Shinoda, 2011).

Figura 28 – Difração de Raios X por um cristal pela Lei de Bragg

Legenda: AA', BB' CC' e CD são frentes de onda em fase; CE e EB são distâncias interplanares d' . Na figura a onda incidente faz o mesmo ângulo θ com os planos atômicos que a onda difratada. Fonte: Adaptado de Suryanarayana e Norton (1998).

As intensidades dos feixes difratados variam de um tipo de radiação para outro e dependem dos seguintes fatores: natureza da radiação; ângulo de Bragg do feixe difratado; fator de espalhamento atômico (poder de Difração dos átomos presentes); fator de estrutura (disposição dos átomos no cristal); fator de temperatura (vibrações térmicas dos átomos); polarização do feixe de radiação; fator de forma (espessura, forma e perfeição do cristal) e a multiplicidade (número de planos equivalentes – hkl – presentes na Difração de um pó ao invés de um único cristal) (Tilley, 2006).

O caminho seguido pela radiação X difratada pelos átomos dos argilominerais deve ter o mesmo comprimento de onda para todos os átomos no plano hkl da estrutura cristalina, no caso 001. Para ocorrer a interferência adequada dos Raios X difratados pelos sucessivos e paralelos planos cristalinos, a distância entre eles deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação X utilizada. Portanto, tendo um comprimento de onda de Raios X conhecido e os ângulos *theta* (θ) determinados experimentalmente, os valores de d_{001} podem ser obtidos para o plano 001 do argilomineral (Santos, 1989; Moore e Reynolds, 1997; Suryanarayana e Norton, 1998; Pecharsky e Zavalij, 2009; Waseda, Matsubara e Shinoda, 2011).

2.7. Modelagem de padrões orientados de DRX de argilominerais

Atualmente, a caracterização de argilominerais de solos tem avançado por meio da aplicação de técnicas de Modelagem dos padrões de DRX, realizadas com programas de computador específicos (Moore e Reynolds, 1997; Plançon e Drits, 1999), combinadas ao uso de métodos de caracterização espectroscópicos e químicos (Adelga *et al.*, 2009; Deocampo *et al.*, 2009; Hubert *et al.*, 2009, 2012; Dumon *et al.*, 2014; Lanson *et al.*, 2015). A Modelagem dos padrões orientados de DRX propicia a identificação e quantificação dos minerais, sobretudo os interestratificados e, a caracterização de suas estruturas cristal químicas. A simples interpretação experimental dos padrões de DRX impossibilita, por exemplo, a identificação e quantificação de complexas misturas de argilominerais puros misturados a interestratificados, situação comum nos solos desenvolvidos em ambientes salino/alcalinos (Deocampo *et al.*, 2009; Andrade, 2015).

Por meio da determinação dos fatores estruturais dos filossilicatos, é possível simular em computador a intensidade real, o formato e a posição dos picos de minerais puros e interestratificados. A partir do conhecimento dos aparatos instrumentais do equipamento de DRX e das características cristal químicas de cada fase mineral, pode-se, dessa maneira, simular o comportamento do mineral quando orientado no sentido dos planos 001, de maior interesse para a identificação dos filossilicatos. Os programas que realizam esse procedimento têm a capacidade de simular a mistura de diversas fases na mesma amostra, permitindo a comparação de uma linha teórica com a experimental, produzida pelo DRX. Para esse estudo foi utilizado o software *Newmod* (Figura 29), que está melhor detalhado na seção 3.3.2.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Levantamentos de campo, coleta dos solos e preparo das amostras

O levantamento dos solos foi realizado no período de seca (setembro e outubro) por autores de trabalhos anteriores (Furquim, 2007; Furquim *et al.*, 2008; Vidoca, 2016; Santos, 2016; Balbino, 2017; Furquim *et al.*, 2017), utilizando-se a Análise Estrutural da Cobertura Pedológica (Boulet, 1988). Inicialmente, é realizado o levantamento topográfico ao longo da topossequência, realizando tradagens para verificar as transições laterais e verticais dos horizontes do solo e, nos pontos de maior interesse, são abertas trincheiras (Fontana, 2009; Santos *et al.*, 2015). Nas trincheiras foram realizadas descrições morfológicas mais minuciosas, de acordo com o Manual de descrição e coleta de solo no campo (Santos *et al.*, 2015), e coleta de amostras de solo deformadas para posteriores análises laboratoriais.

Figura 29 – Interface do software de Modelagem *Newmod*

Fonte: Adaptado do manual do software (2020).

A topografia das topossequências foi determinada pelo método de nível com mangueira de água, que utiliza duas réguas de aço-inox graduadas de 1 metro; uma mangueira transparente preenchida com água, sem bolhas ou dobras e uma trena, a fim de verificar o desnível apresentado pela água na mangueira entre dois pontos (Funasa, 2004). Estica-se a mangueira com água sobre dois pontos da topossequência, mede-se a distância entre eles com a trena e registra-se o nível d'água da mangueira em cada extremidade pelas réguas de aço. O procedimento foi repetido em toda extensão da topossequência.

As amostras coletadas foram devidamente armazenadas em sacos plásticos limpos e identificadas. Já no Laboratório Multidisciplinar de Mineralogia, Águas e Solos (LAMAS) da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) – Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas (ICQAF), as amostras foram secas ao ar, maceradas em almofariz utilizando um pistilo e passadas em uma peneira granulométrica de 2 mm para obtenção de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

Essas amostras foram homogeneizadas e separadas para as análises físicas, químicas (Furquim, 2007; Furquim *et al.*, 2008; Vidoca, 2016; Santos, 2016; Balbino, 2017; Furquim *et al.*, 2017) e mineralógicas (Embrapa, 1997). A homogeneização foi feita utilizando o método de quarteamento de pilha alongada, o qual é necessário para uma maior representatividade da amostra a ser analisada em relação ao todo coletado. Esse método consiste em distribuir igualmente a amostra em uma chapa metálica ou superfície limpa, de forma equitativa, formando uma pilha alongada. Posteriormente, são separadas as pontas da pilha utilizando uma espátula, sendo este material distribuído novamente na pilha para diminuir o erro amostral. Por fim, são separadas as partes necessárias para cada análise de forma equitativa (Goés, Luz e Possa, 2004).

3.2. Caracterização da área de estudo

A área de estudo encontra-se no município de Corumbá (MS), na fazenda Nhumirim, pertencente à Embrapa Pantanal (**Figura 30a**). Uma lagoa salina (do Meio) e três lagoas salobras com características geoquímicas progressivamente menos salinas (Carandazal, Cerca e Banhado) foram selecionadas para o projeto, onde diversas tradagens e aberturas de perfis foram efetuadas por autores de trabalhos anteriores (Furquim, 2007; Furquim *et al.*, 2008; Vidoca, 2016; Santos, 2016; Balbino, 2017; Furquim *et al.*, 2017) para identificação dos solos nos sistemas pedológicos (**Figura 30b**).

Figura 30 – Localização da área de estudo (a) e imagem aérea das lagoas estudadas (b)

Legenda: (a) localização da sub-região do Pantanal da Nhecolândia e das lagoas estudadas, na fazenda Nhumirim. Adaptado de Furquim *et al.* (2017); (b) imagem aérea das lagoas salina do Meio (1), salobra do Carandazal (2), salobra da Cerca (3) e salobra do Banhado (4) com a respectiva representação dos perfis topográficos, sendo que os polígonos (verde, amarelo, azul e vermelho escuros) representam a delimitação das lagoas e as linhas (verde, amarelo, azul e vermelho claras) representam as topossequências de cada lagoa, onde os Pedons estudados estão localizados. Sede da Fazenda Nhumirim (5). Fonte: Google Earth Pro (2020). Fotos 1, 2, 4, e 5: Autoria Própria (2013). Foto 3: Balbino (2017). Elaboração: Autoria própria (2020).

Com base nos resultados obtidos por estes autores, foram selecionados para esse estudo os seguintes Pedons e horizontes em cada sistema pedológico: Nas margens da lagoa salina do Meio (pH: 9,64; CE: 12,74 dS m⁻¹ – Furquim *et al.*, 2010a) foi selecionado o horizonte **Bnq**¹ dos **Pedons 4 e 5** (P4 - 80-100 cm e P5 - 90-95 cm), correspondente a um solo Salino-Sódico (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987) e a um Gleissolo Sáfico sódico típico (SiBCS, 2018) (**Figura 31**). Este solo expressa todas as características do sistema salino-alcalino (Furquim, 2007).

Das margens da lagoa salobra do Carandazal (pH: 6,54; CE: 1,88 dS m⁻¹ – Almeida *et al.*, 2003), foram selecionados os horizontes **Bnc2**² (60-77 cm), **Bnc1** (77-98 cm) e **Bnc2** (98-132 cm) do **Pedon 4** (P4), correspondentes a um **Solonetz** (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987) e a um Gleissolo Háplico sódico típico (SiBCS, 2018) (**Figura 32**). A lagoa do Carandazal encontra-se em estágio inicial de degradação, com pH e CE ainda relativamente próximos das lagoas salinas, se comparadas a outras lagoas salobras da região. Assim, os solos dos seus arredores (em maioria Solonetz), também estão majoritariamente em estágio inicial de transformação (Furquim *et al.*, 2017).

Das margens da lagoa salobra da Cerca (pH: 6,40; CE: 1,10 dS m⁻¹ – Almeida *et al.*, 2003), foram selecionados os horizontes **Bnc1** (110-125 cm) e **Bnc2** (160-278 cm) do **Pedon 4** (P4), correspondentes a um **Solonetz-Solodizado** (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987) e a um Planossolo Háplico eutrófico solódico (SiBCS, 2018) (**Figura 33**). Esta lagoa possui tanto características geoquímicas (pH e CE das águas) quanto solos majoritariamente em estágios intermediários de degradação em relação a lagoa salina (Furquim *et al.*, 2017).

Por fim, das margens da lagoa salobra do Banhado (pH: 6,17; CE: 0,76 dS m⁻¹ – Almeida *et al.*, 2003) foram selecionados os horizontes **Bc** (130-185 cm) e **Bnc2** (185-291 cm) do **Pedon 3** (P3), correspondentes a um **Solod** (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987) e a um Planossolo Háplico eutrófico solódico (SiBCS, 2018) (**Figura 34**). Esta lagoa está em estágio avançado de alteração geoquímica em relação à lagoa salina, com valores de pH e CE das águas próximos das águas doces das baías, possuindo majoritariamente solos halomórficos degradados em todo o perfil (Solods).

¹ n: acúmulo de sódio trocável e q: acúmulo de sílica. Schoeneberger *et al.* (2002).

² c: concreções ou nódulos endurecidos. Schoeneberger *et al.* (2002).

Figura 31 – Topossequência da lagoa salina do Meio, com organização lateral dos horizontes dos solos e vegetação

Legenda: Os retângulos pretos indicam os horizontes amostrados – horizonte Bnq dos Pedons 4 (80-100 cm) e 5 (90-95 cm). Fonte: Adaptado de Furquim (2007); Google Earth Pro (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 32 – Topossequência da lagoa salobra do Carandazal, com organização lateral dos horizontes dos solos e vegetação

Legenda: O retângulo preto indica os horizontes amostrados – horizontes Bnc2 (60-77 cm), Bnc1 (77-98 cm) e Bnc2 (98-132 cm) do Pedon 4. Fonte: Adaptado de Santos (2016) e Furquim *et al.* (2017); Google Earth Pro (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 33 – Topossequência da lagoa salobra da Cerca, com organização lateral dos horizontes dos solos

Legenda: Os retângulos pretos indicam os horizontes amostrados – horizontes Bnc1 (110-125 cm) e Bnc2 (160-278 cm) do Pedon 4. Fonte: Adaptado de Balbino (2017) e Furquim *et al.* (2017); Google Earth Pro (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 34 – Topossequência da lagoa salobra do Banhado, com organização lateral dos horizontes dos solos e vegetação

Legenda: O retângulo preto indica os horizontes amostrados – horizontes Bc (130-185 cm) e Bnc2 (185-291 cm) do Pedon 3. Fonte: Adaptado de Vidoca (2016) e Furquim *et al.* (2017); Google Earth Pro (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

As características morfológicas, granulométricas e químicas dos horizontes amostrados foram compiladas de trabalhos anteriores (Furquim, 2007; Vidoca, 2016; Santos, 2016; Balbino, 2017; Furquim *et al.*, 2017) e estão resumidas nos **Quadros 1 e 2** e nas **Tabelas 2 e 3**.

O horizonte **Bnq** dos Pedons 4 e 5 do solo Salino-Sódico da salina do Meio (**Figura 31**), apresenta matriz esverdeada (5Y 6/1 e 5/1) (**Quadro 1**). A textura é franco-arenosa (**Tabela 2**). A estrutura é maciça-coerente (**Quadro 1**). A consistência seca é extremamente dura, a úmida é extremamente firme e a molhada é ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa (**Quadro 2**).

O horizonte **Bnc1**, presente no Pedon 4 do Solonetz do Carandazal (**Figura 32**) e no Pedon 4 do Solonetz-Solodizado da Cerca (**Figura 33**), também apresenta matriz esverdeada (5Y 5/3 e 4/4) (**Quadro 1**). A textura é franco-argilo-arenosa na amostra do Carandazal e franco-arenosa na amostra da Cerca (**Tabela 2**). A estrutura é maciça-coerente no Carandazal e na Cerca, porém nesta última o material se desfaz em blocos subangulares fracos, de médios a grandes (**Quadro 1**). A consistência úmida é plástica e pegajosa no Carandazal e, a consistência seca é macia, a úmida firme e a molhada é plástica e pegajosa na Cerca (**Quadro 2**).

O horizonte **Bnc2** presente no Pedon 4 do Solonetz do Carandazal (duas amostras) (**Figura 32**), no Pedon 4 do Solonetz-Solodizado da Cerca (**Figura 33**) e no Pedon 3 do Solod do Banhado (**Figura 34**), apresenta matriz já menos esverdeada, (2,5Y 4/4) com variegado branco (White Page 9/N, duro) e preto (Gley 1 2,5/N, muito duro) (**Quadro 1**). A textura é franco-argilo-arenosa nas amostras do Carandazal e franco-arenosa nas amostras da Cerca e Banhado (**Tabela 2**). A estrutura é maciça-coerente (**Quadro 1**). A consistência molhada é plástica e pegajosa nas quatro amostras (**Quadro 2**).

O horizonte **Bc**, presente do Pedon 3 do Solod do Banhado (**Figura 34**), apresenta matriz variegada entre preta (10YR 2/1), bruna-amarelada-escura (10YR 4/4) e branca (WHITE PAGE 8/N), não havendo mais cores esverdeadas como nos horizontes anteriores (**Quadro 1**). A textura é franco-arenosa (**Tabela 2**). A estrutura é maciça-coerente (**Quadro 1**). A consistência úmida é ligeiramente plástica e não pegajosa (**Quadro 2**).

Quadro 1 – Características morfológicas das amostras (cor e estrutura)

Amostra	Profundidade (cm)	Tipo do solo	Cor Matriz ou variegado	Estrutura
Salina do Meio				
P4 - Bnq	80-100	Salino-Sódico	5Y 6/1	Maciça-coerente
P5 - Bnq	90-95	Salino-Sódico	5Y 5/1	Maciça-coerente
Carandazal				
P4 - Bnc2	60-77	Solonetz	Variegado: 2,5Y 4/4, WHITE PAGE 9/N, GLEY 1 2,5/N e 10YR 3/4	Maciça-coerente
P4 - Bnc1	77-98	Solonetz	5Y 5/3	Maciça-coerente
P4 - Bnc2	98-132	Solonetz	2,5Y 4/4	Maciça-coerente
Cerca				
P4 - Bnc1	110-125	Solonetz-Solodizado	5Y 4/4	Maciça-coerente se desfazendo em blocos subangulares fracos, de médios a grandes
P4 - Bnc2	160-278	Solonetz-Solodizado	2,5 YR 4/4 ou 5Y 4/4	Maciça-coerente
Banhado				
P3 - Bc	130-185	Solod	Variegado: 10YR 2/1, 4/4 e WHITE PAGE 8/N	Maciça-coerente
P3 - Bnc2	185-291	Solod	2,5Y 4/4	Maciça-coerente

Fonte: Furquim (2007), Vidoca (2016), Santos (2016), Balbino (2017) e Furquim *et al.* (2017). Elaboração: Autoria própria (2020).

Quadro 2 – Características morfológicas das amostras (porosidade e consistência)

Amostra	Profundidade (cm)	Tipo do solo	Porosidade	Consistência (solo seco)	Consistência (solo úmido)	Consistência (solo molhado)
Salina do Meio						
P4 - Bnq	80-100	Salino-Sódico	Poros tubulares, comuns, muito pequenos a médios	Extremamente dura	Extremamente firme	Ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa
P5 - Bnq	90-95	Salino-Sódico	Poros tubulares, comuns, muito pequenos a médios	Extremamente dura	Extremamente firme	Ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa
Carandazal						
P4 - Bnc2	60-77	Solonetz	Poros tubulares, poucos, muito pequenos	-	-	Plástica e pegajosa
P4 - Bnc1	77-98	Solonetz	Poros tubulares, poucos a comuns, muito pequenos	-	-	Plástica e pegajosa
P4 - Bnc2	98-132	Solonetz	Poros tubulares, poucos a comuns, muito pequenos	-	-	Plástica e pegajosa
Cerca						
P4 - Bnc1	110-125	Solonetz-Solodizado	Poros tubulares, poucos, muito pequenos	Macia	Firme	Plástica e pegajosa
P4 - Bnc2	160-278	Solonetz-Solodizado	Sem poros visíveis	-	-	Não plástica e não pegajosa
Banhado						
P3 - Bc	130-185	Solod	Sem poros visíveis	-	-	Ligeiramente plástica e não pegajosa
P3 - Bnc2	185-291	Solod	-	-	-	Plástica e pegajosa

Fonte: Furquim (2007), Vidoca (2016), Santos (2016), Balbino (2017) e Furquim *et al.* (2017). Elaboração: Autoria própria (2020).

Tabela 2 – Dados de análise granulométrica das amostras

Amostra	Profundidade (cm)	Tipo do solo	Areia						Silte	Argila	Textura (USDA, 2014)
			Muito grossa	Grossa	Média	Fina	Muito fina (g kg ⁻¹)	Total			
Salina do Meio											
P4 - Bnq	80-100	Salino-Sódico	1,0	18,9	149,4	330,2	283,7	783,2	101,2	115,6	Franco-arenosa
P5 - Bnq	90-95	Salino-Sódico	0,5	51,6	128,7	289,0	288,4	762,3	138,2	99,5	Franco-arenosa
Carandazal											
P4 - Bnc2	60-77	Solonetz	8,8	20,5	73,3	240,4	112,3	455,3	269,5	275,2	Franco-argilo-arenosa
P4 - Bnc1	77-98	Solonetz	42,9	102,5	130,6	199,8	76,7	552,5	196,8	250,7	Franco-argilo-arenosa
P4 - Bnc2	98-132	Solonetz	43,2	76,6	86,9	184,8	95,7	487,1	236,8	276,2	Franco-argilo-arenosa
Cerca											
P4 - Bnc1	110-125	Solonetz-Solodizado	9,3	29,5	120,7	486,0	115,4	760,8	107,3	131,9	Franco-arenosa
P4 - Bnc2	160-278	Solonetz-Solodizado	0,4	10,5	93,8	498,3	138,0	741,0	72,6	186,5	Franco-arenosa
Banhado											
P3 - Bc	130-185	Solod	33,5	48,3	97,8	454,0	140,6	774,2	63,8	162,1	Franco-arenosa
P3 - Bnc2	185-291	Solod	2,3	13,4	147,9	460,8	125,6	749,9	58,0	192,1	Franco-arenosa

Fonte: Furquim (2007), Vidoca (2016), Santos (2016), Balbino (2017) e Furquim *et al.* (2017). Elaboração: Autoria própria (2020).

Tabela 3 – Dados de análises químicas das amostras

Amostra	Profundidade (cm)	Tipo do solo	pH (H ₂ O)	CE _{ps} (dS m ⁻¹)	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	Na ⁺ (mmolc kg ⁻¹)	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CTC	V (%)	PST
Salina do Meio													
P4 - Bnq	80-100	Salino-Sódico	10,4	11,4	0,0	0,0	500,0	26,8	52,0	7,0	585,8	100,0	85,4
P5 - Bnq	90-95+	Salino-Sódico	10,6	13,2	0,0	0,0	680,0	57,0	36,0	3,0	776,0	100,0	87,6
Carandazal													
P4 - Bnc2	60-77	Solonetz	8,4	4,2	0,0	1,9	13,6	14,8	45,9	11,4	87,5	97,9	15,5
P4 - Bnc1	77-98	Solonetz	8,6	2,0	0,0	2,5	25,8	17,8	43,7	13,7	103,5	97,6	24,9
P4 - Bnc2	98-132	Solonetz	8,1	1,4	0,0	4,0	25,7	21,0	42,6	18,5	111,8	96,4	23,0
Cerca													
P4 - Bnc1	110-125	Solonetz-Solodizado	8,2	0,1	0,0	0,2	4,4	9,0	25,0	4,6	43,3	99,5	10,2
P4 - Bnc2	160-278	Solonetz-Solodizado	8,1	0,1	0,0	0,2	4,7	9,4	22,8	2,5	39,6	99,5	11,8
Banhado													
P3 - Bc	130-185	Solod	6,1	0,5	0,0	3,2	2,9	4,4	32,5	12,7	55,7	94,3	5,3
P3 - Bnc2	185-291	Solod	7,7	0,9	0,0	0,0	1,5	2,2	35,0	24,2	62,9	100,0	2,4

Legenda: CE_{ps} – condutividade elétrica da pasta saturada; CTC – capacidade de troca catiônica V – saturação por bases e PST – porcentagem de sódio trocável.
 Fonte: Furquim (2007), Vidoca (2016), Santos (2016), Balbino (2017) e Furquim *et al.* (2017). Elaboração: Autoria própria (2020).

Os dados químicos mostram que o pH.H₂O das amostras decresce progressivamente de 10,6 a 6,1, acompanhando a ordem de evolução dos solos halomórficos, sendo maior no solo Salino-Sódico da salina do Meio (10,4 a 10,6) e diminuindo paulatinamente no Solonetz (8,1 a 8,6), Solonetz-Solodizado (8,1 a 8,2) e Solod (6,1 a 7,7) das lagoas salobras (**Tabela 3 e Figura 35** – lagoas salobras). A condutividade elétrica da pasta saturada (CE_{ps}) decresce de 13,2 a 0,1 dS m⁻¹ e é muito maior no solo Salino-Sódico da salina do Meio (11,4 a 13,2 dS m⁻¹), diminuindo no Solonetz do Carandazal e Solod do Banhado (0,5 a 4,2 dS m⁻¹) e apresentando valores muito baixos no Solonetz-Solodizado da Cerca (0,1 dS m⁻¹) (**Tabela 3 e Figura 35** – lagoas salobras).

A acidez trocável (Al³⁺) é inexistente em todas amostras (**Tabela 3**). A acidez total (H⁺+Al³⁺ trocáveis) varia de 0,0 a 4,0 mmol_c kg⁻¹ sendo mais presente nos horizontes Bnc1 e Bnc2 do Solonetz do Carandazal (1,9 a 4,0 mmol_c kg⁻¹) (**Tabela 3 e Figura 35** – lagoas salobras). Os valores de sódio trocável (Na⁺) decrescem de 680,0 a 1,5 mmol_c kg⁻¹, os de potássio trocável (K⁺) decrescem de 57,0 a 2,2 mmol_c kg⁻¹ e ambos são muito maiores no solo Salino-Sódico da salina do Meio, decrescendo progressivamente de acordo com a ordem de evolução dos solos afetados por sais (**Tabela 3**). Os valores de cálcio trocável (Ca²⁺) variam de 22,8 a 52,0 mmol_c kg⁻¹, sendo os menores valores encontrados no Solonetz-Solodizado da Cerca (**Tabela 3**). Já os valores de magnésio trocável (Mg²⁺) variam de 2,5 a 24,2 mmol_c kg⁻¹, sendo os maiores valores encontrados nos Solonetz do Carandazal e Solod do Banhado (**Tabela 3**).

A CTC varia de 39,6 a 776,0 mmol_c kg⁻¹, apresentando os maiores valores no solo Salino-Sódico da salina do Meio e os menores valores no Solonetz-Solodizado da Cerca (**Tabela 3**). A saturação por bases (V%) varia de 96,4 a 100%, portanto muito alta, apresentando eutrofia em todas amostras, pois todos valores estão acima de 50% (**Tabela 3**). Por fim, a porcentagem de sódio trocável (PST) decresce progressivamente de 87,6 a 2,4%, de acordo com a ordem de evolução dos solos afetados por sais: solo Salino-Sódico (85,4 a 87,6%) • Solonetz (15,5 a 24,9%) • Solonetz-Solodizado (10,2 a 11,8%) • Solod (2,4 a 5,3 %) (**Tabela 3 e Figura 35** – lagoas salobras).

Figura 35 – Variação da porcentagem de sódio trocável (PST), pH-H₂O, condutividade elétrica da pasta saturada (CE_{ps}) e H⁺+Al³⁺ trocáveis ao longo das topossequências das lagoas salobras

3.3. Caracterização mineralógica

3.3.1. Fracionamento e DRX de argilominerais de padrões orientados e não orientados (análise da região 06,33 – picos 060 – ocupação octaedral)

As amostras de solo em TFSA foram pesadas (cerca de 300g) e acondicionadas em potes de centrifugação de polipropileno de 400ml próprios para uma centrífuga *Thermo Scientific Sorvall® Legend Mach 1.6R* e seguiram primeiramente para remoção total da matéria orgânica com hipoclorito de sódio (NaOCl) a 80 °C e pH 9,5 (Anderson, 1963). As frações de argila grossa (2-0,2 µm) e argila fina (< 0,2 µm) foram obtidas em sua maior parte por sucessivas centrifugações das amostras em meio dispersante (carbonato de sódio anidro - Na₂CO₃), com tempos de centrifugação calculados de acordo com Jackson (1985) e baseados nos tamanhos de cada partícula, de acordo com a equação:

Equação 2

$$t = \frac{63 \cdot 10^8 \eta \log_{10} \frac{R}{S}}{(N_m)^2 (D_u)^2 (\Delta_s)}$$

Em que **t** é o tempo para sedimentação em segundos (s); **η** é a viscosidade em Poise (P); **R** é o raio em centímetros (cm) do eixo de rotação da centrífuga até o topo do sedimento no fundo dos potes; **S** é o raio em cm do eixo de rotação da centrífuga até a superfície da suspensão dos potes; **N_m** são as rotações por minuto (rpm) da centrífuga; **D_u** é o diâmetro da partícula em micrometros (µ) e **Δ_s** (_{sp-s1}) é a diferença em gravidade específica entre a partícula solvatada (_{sp}) e a suspensão líquida (_{s1}).

Para a separação da argila total do restante das frações (silte e areia) foram feitas sucessivas centrifugações à 600 rpm (**N_m**) por um **tempo calculado de 5 min (Equação 2)**, com R de 14,0 cm, S de 9,0 cm (**Figura 36**), η de 0,01056 P (18 °C), D_u de 2 µ e Δ_s de 1,65 (2,65-1). Para a separação da argila fina da argila grossa foram feitas sucessivas centrifugações à 4000 rpm (**N_m**) por um **tempo calculado de 20 min (Equação 2)**, com R de 17,8 cm, S de 9,0 cm (**Figura 37**), η de 0,01056 P (18 °C), D_u de 0,2 µ e Δ_s de 1,5 (2,5-1).

Uma parte das frações de argila foi obtida por decantação e sedimentação sem centrifugação em meio dispersante (Na₂CO₃), seguindo a lei de Stokes (Jackson, 1985). Essa etapa de fracionamento é extremamente demorada e demandou a maior parte do tempo necessário para todo o conjunto de análises laboratoriais voltadas à mineralogia. O tempo calculado foi obtido pela equação:

Equação 3

$$t = \frac{18 \eta}{g \Delta_s D^2}$$

Figura 36 – Arranjo experimental para separação de argila total de silte e areia por centrifugação

Legenda: R é o raio em centímetros (cm) do eixo de rotação da centrífuga até o topo do sedimento no fundo do pote e S é o raio em cm do eixo de rotação da centrífuga até a superfície da suspensão do pote. Fonte: Adaptado de Jackson (1985). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 37 – Arranjo experimental para separação de argila fina de argila grossa por centrifugação

Legenda: R é o raio em centímetros (cm) do eixo de rotação da centrífuga até o topo do sedimento no fundo do pote e S é o raio em cm do eixo de rotação da centrífuga até a superfície da suspensão do pote. Fonte: Adaptado de Jackson (1985). Elaboração: Autoria própria (2020).

Em que t é o tempo para sedimentação em s; η é a viscosidade em Poise (P); g é a constante gravitacional em cm s^{-2} ; $\Delta_s (s_p-s_l)$ é a diferença em gravidade específica entre a partícula solvatada (s_p) e a suspensão líquida (s_l) e D é o diâmetro da partícula em cm.

Para a separação da argila total do restante das frações (silte e areia), foi calculado o tempo para sedimentar 1,0 cm de silte e areia, com η de 0,00894 P (25 °C); g de 980 cm s^{-2} ; Δ_s de 1,65 (2,65-1) e D de 0,0002 cm. Já para a separação da argila fina da argila grossa, foi calculado o tempo para decantar 1,0 cm de argila grossa, com η de 0,00894 P (25 °C); g de 980 cm s^{-2} ; Δ_s de 1,5 (2,5-1) e D de 0,00002 cm. Os tempos calculados pela **Equação 3** variaram muito, de acordo com os béqueres utilizados, de diversos tamanhos.

As duas frações estudadas (argila fina e grossa) foram dialisadas em membranas de nanoporos (MWCO 10.000) em meio aquoso (água deionizada) para a retirada do excesso de cloretos, até serem testadas negativamente com AgNO_3 , após sucessivas trocas de água. Em seguida, foram submetidas à saturação com Mg^{2+} (MgCl_2 1 mol L^{-1}) e K^+ (KCl 1 mol L^{-1}). Amostras saturadas com K^+ foram estudadas no DRX em temperatura ambiente (t.a.) e submetidas a tratamento térmico (550°C, 2 h), para a averiguação da possível existência de caulinita e o colapso parcial de argilominerais expansíveis. As amostras com Mg^{2+} foram estudadas no DRX em temperatura ambiente e solvatadas em atmosfera saturada por etilenoglicol (dessecador a 60°C, por 16 h). Esse tratamento permite diferenciar o grupo das esmectitas e é essencial para os procedimentos de Modelagem descritos no item seguinte (Jackson, 1985).

As lâminas de vidro com amostras orientadas e saturadas com K^+ e Mg^{2+} foram confeccionadas através do gotejamento de soluções aquosas, a fim de facilitar a detecção do espaço d_{001} (Theisen e Harward, 1962). As lâminas foram, então, colocadas em equipamento de DRX *Bruker D8 Advance* na sala de operações de DRX da Universidade Federal de São Paulo, Campus de Diadema (UNIFESP-ICAQF), nas seguintes condições experimentais: radiação CuK_α ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), em corrente de 40 kV e 20 mA, com duas fendas *Soller* a 2,5° e fenda de divergência de 1,0 mm. Foi usado o intervalo de 3° a 30° 2θ , com passo de 0,01 ° 2θ a cada 1 s para a maioria dos tratamentos e passo de 0,01 ° 2θ a cada 5 s para as lâminas glicoladas. Esta diferença deve-se ao fato das amostras glicoladas (EG) serem usadas posteriormente para a Modelagem computacional, com o objetivo de identificar e quantificar mais precisamente as assembleias mineralógicas.

A região 06,33 ($59-64^\circ 2\theta$ na radiação $\text{CuK}\alpha$) é usualmente empregada para o estudo da ocupação dos sítios octaédrais de filossilicatos (Brown e Brindley, 1980). Os picos 060 são bastante sensíveis às variações nas dimensões b das celas unitárias nos argilominerais, que respondem ao (s) cátion (s) predominante (s) na lâmina octaedral. Por essa razão, o estudo detalhado desses picos fornece evidências sólidas a respeito do caráter dioctaedral ou trioctaedral dos filossilicatos (Brown e Brindley, 1980; Meunier, 2005), como já reportado por Furquim *et al.* (2008) para amostras de solos de lagoas salinas e regiões do entorno no Pantanal da Nhecolândia. As amostras de argila fina, depois de dialisadas, foram secas em estufa por cerca de 36h a 80°C e a análise foi feita com as amostras em pó, usando configurações instrumentais semelhantes às dos padrões orientados, mas com uma velocidade de varredura muito baixa, de 40s por passo, com objetivo de melhorar a resolução dos picos 060 e maximizar a relação sinal/ruído.

3.3.2. Modelagem dos padrões orientados de DRX (programa *Newmod 3.2.1*)

O procedimento de Modelagem dos padrões orientados de DRX foi aplicado em todas as amostras na fração de argila fina e em algumas na fração de argila grossa. Esse procedimento foi efetuado com o software *Newmod 3.2.1* (Reynolds e Reynolds, 1996), que permite a simulação de padrões monodimensionais (planos 00l) associados a filossilicatos puros e interestratificados. Até oito fases podem ser introduzidas e ajustadas aos padrões glicolados experimentais. O *Newmod* calcula a intensidade e a posição dos picos basais, que varia com o grau de interestratificação do mineral. Inicialmente, o processo de ajuste é realizado individualmente para cada mineral, e posteriormente, os resultados são misturados a fim de simular o que existe no padrão experimental obtido por DRX.

É um processo longo, de tentativa e erro, a partir do qual foram simulados os seguintes parâmetros cristalquímicos: tipo de mineral (puro ou interestratificado); proporção entre camadas interestratificadas, espaço d do mineral; o tipo de ordem de empilhamento para os interestratificados (parâmetro R), teor de Fe octaedral (com base em $\text{O}_{10}[\text{OH}]_2$ para os argilominerais 2:1 e $\text{O}_5[\text{OH}]_4$ para caulinita), conteúdo de K^+ para as camadas de illita (com base em $\text{O}_{10}[\text{OH}]_2$) e posição do pico. A largura do pico na metade do máximo foi melhor simulada considerando uma distribuição normal de cristalitos paralela aos planos 00l, na faixa representada por $N_{\min}$ (menores cristalitos) e $N_{\max}$ (maiores cristalitos) para cada mineral (Reynolds, 1985; Reynolds e Reynolds, 1996).

Alguns parâmetros físicos do equipamento foram inseridos no programa, como raio do goniômetro, coeficiente de absorção da amostra (μ), abertura dos *slits* e padrão interno de referência de intensidade (quartzo). Nas amostras em questão, foi utilizado 28 cm como raio de goniômetro, valor fixo de 45 para coeficiente de absorção, 2,5° para os *soller slits* (1 e 2), 1 mm para o *divergence slit* e 30000 contagens por segundo (cps) como padrão de referência de intensidade (quartzo) (Reynolds, 1985; Reynolds e Reynolds, 1996).

Os resultados produzidos por esta técnica são fundamentais para as interpretações associadas às transformações mineralógicas envolvendo argilominerais em relação aos quatro sistemas pedológicos estudados, auxiliando a visualização de fases com características intermediárias entre os diferentes ambientes e permitindo a caracterização detalhada da estrutura cristaloquímica das mesmas (Vingiani *et al.*, 2004; Deocampo *et al.*, 2009; Hubert *et al.*, 2009, 2012; Andrade, 2015).

Com esses resultados foi possível calcular a porcentagem total de camadas de illita, esmectita, caulinita e vermiculita nas fases de cada amostra de acordo com a equação abaixo:

Equação 4

$$C_x = \frac{\sum(\text{Quant}_x)(\text{Prop}_x)}{100\%}$$

Em que C_x (%) é a porcentagem total de camadas de cada amostra; x representa camadas de illita, esmectita, caulinita, vermiculita ou talco; Quant_x é a quantidade do mineral interestratificado na amostra (%) e Prop_x é a proporção das camadas de interestratificados no mineral considerando duas fases minerais (%).

3.3.3. Análise química total por ICP-OES

As análises químicas totais foram realizadas nas amostras de argila fina do Carandazal e Banhado, por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES - *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*). Para tanto, cerca de 100mg das amostras de argila fina (< 0,2 μm), depois de secas por 36h em estufa a 40°C, foram pulverizadas para ficarem com granulometria menor que 0,074 mm e passaram por fusão alcalina com metaborato de lítio (Andrade *et al.*, 2014b).

Os elementos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O , CaO , TiO_2 e MnO) foram determinados em equipamento de espectrômetro do tipo quadrupolo radial, modelo *Arcos - Spectro* (ICP-OES) no Laboratório de Química e ICP – Núcleo de Apoio à Pesquisa GeoAnalítica- Universidade de São Paulo (USP), com normalização dos dados para 100%. As

amostras foram analisadas em duplicata e foram calculadas as médias para cada elemento. Com essa técnica foi possível evidenciar as diferenças composicionais da fração de argila fina e relacionar diretamente com a constituição mineralógica dos horizontes mais representativos (Furquim *et al.*, 2008).

3.3.4. Análise de cristais individuais por STEM-EDS

Algumas amostras da fração de argila fina foram selecionadas para as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (STEM – *Scanning Transmission Electron Microscopy*) com análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) (STEM-EDS), para a investigação da composição elementar de cristais individuais da fração granulométrica de argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$). Uma pequena quantidade dos materiais em suspensão, foi submetida à dispersão ultrassônica e diluída 50 e 100 vezes em água deionizada. O material resultante foi depositado em tela de Cu sobre filme de C e seco ao ar.

Essa técnica é muito importante para a verificação de tendências de transformação química entre os minerais, para mapear os elementos em cada cristal e também para estimar as fórmulas químicas dos principais minerais das assembleias mineralógicas (Furquim *et al.*, 2008; Andrade *et al.*, 2014a). Foram analisados ao todo 24 cristais individuais, sendo 11 cristais do Solonetz do Carandazal, 8 cristais do Solonetz-Solodizado da Cerca e 5 cristais do Solod do Banhado, em microscópio eletrônico de varredura por transmissão *FEI Tecnai G2 F20* equipado com sistema EDS para caracterização elementar, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

As imagens foram obtidas sob tensão de 200kV e partículas individuais foram reconhecidos pela produção de padrões de difração eletrônicos específicos dos filossilicatos por aproximadamente 30 min. A análise elementar foi realizada com o sistema de EDS, por até 40 segundos, para evitar perdas excessivas de álcalis e foi possível verificar a distribuição espacial de Si^{4+} , Al^{3+} , Fe, Mg^{2+} e K^+ nos cristais (Van der Pluijm *et al.*, 1988).

O conteúdo de Fe foi considerado exclusivamente como Fe^{3+} porque o equipamento não diferencia o estado de valência do elemento. Os dados foram processados primeiramente no software *ES-Vision*, produzindo mapas com a distribuição elementar nos cristais. Os valores em porcentagem (%) dos elementos foram transformados em óxidos (%), dividindo esse valor por um fator de conversão, que é calculado dividindo-se o peso molecular do elemento pelo

peso molecular do óxido. Posteriormente os resultados foram normalizados para 100%. Foi também calculada a fórmula estrutural média dos cristais.

4. RESULTADOS

4.1. DRX e Modelagem de argilominerais de padrões orientados

Foram obtidos difratogramas e Modelagem matemática (*Newmod*) da fração de argila fina do solo Salino-Sódico da salina do Meio (difratogramas obtidos por Furquim, 2007), do Solonetz do Carandazal, do Solonetz-Solodizado da Cerca e do Solod do Banhado (**Figuras de 38 a 41 e APÊNDICE A**). Também foram obtidos difratogramas e Modelagem matemática (*Newmod*) da fração de argila grossa do solo Salino-Sódico da salina do Meio (difratogramas obtidos por Furquim, 2007), do Solonetz do Carandazal e do Solod do Banhado (**Figuras de 42 a 45 e APÊNDICE B**).

A assembleia mineral das frações de silte e areia de horizontes arenosos (parecidos com o material de origem) dessas lagoas é dominada por quartzo, tendo como picos principais (d_{100}) 0,43 nm e (d_{101}) 0,33 nm, e pequenas quantidades de microclina (feldspato potássico), não ultrapassando 12%, tendo como pico principal (d_{001}) 0,32 nm, (**APÊNDICE C**).

Há principalmente a presença de caulinita, illita e esmectita na fração de argila fina e caulinita, illita e quartzo na fração de argila grossa. A identificação dos seguintes argilominerais foi feita pelos picos de reflexão: a) caulinita apresenta valores de 0,71 a 0,72 nm no pico d_{001} e valor de 0,36 no pico d_{002} , nas amostras saturadas com Mg^{2+} e K^+ , permanecendo com o mesmo valor sob solvatação com EG e sumindo após aquecimento a 550°C; b) illita apresenta valores de 1,00 a 1,03 nm no pico d_{001} e valor de 0,50 nm no pico d_{002} , nas amostras saturadas com Mg^{2+} e K^+ e nenhuma alteração dos valores após aquecimento ou solvatação com EG (Fanning e Fanning, 1989); c) esmectita apresenta valores de 1,31 a 1,79 nm no pico d_{001} das amostras saturadas com Mg^{2+} , com deslocamento do pico para menores ângulos nas amostras solvatadas com EG e colapso do pico nas amostras saturadas com K^+ (temperatura ambiente e sob aquecimento); d) quartzo apresenta valores de 0,42 a 0,43 nm no pico d_{100} e valor de 0,33 nm no pico d_{101} em todos os tratamentos (**Figuras de 38 a 45 e APÊNDICES A e B**).

Figura 38 – Difratogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do solo Salino-Sódico da salina do Meio (P4-Bnq-80-100 cm)

Legenda: S – esmectita; I – illita e K – caulinita. Linha em vermelho do padrão glicolado representa a linha calculada por Modelagem. Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Salina do Meio – P4 – 80 a 100 cm – horizonte Bnq – Solo Salino Sódico

Figura 39 – Difratogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc1–77-98 cm)

Legenda: S – esmectita; I – illita e K – caulinita. Linha em vermelho do padrão glicolado representa a linha calculada por Modelagem.

Elaboração: Autoria própria (2020).

Carandazal – P4 – 77 a 98 cm – horizonte Bnc1 – Solonetz

Figura 40 – Difratogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4–Bnc2–160-278 cm)

Legenda: S – esmectita; I – illita e K – caulinita. Linha em vermelho do padrão glicolado representa a linha calculada por Modelagem.

Elaboração: Autoria própria (2020).

Cerca – P4 – 160 a 278 cm – horizonte Bnc2 – Solonetz-Solodizado

Figura 41 – Difratogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solod do Banhado (P3–Bc–130-185 cm)

Legenda: S – esmectita; I – illita e K – caulinita. Linha em vermelho do padrão glicolado representa a linha calculada por Modelagem.

Elaboração: Autoria própria (2020).

Banhado – P3 – 130 a 185 cm – horizonte Bc – Solod

Figura 42 – Difratomogramas de argila grossa do Solo Salino-Sódico da salina do Meio (P4-Bnq-80-100 cm)

Legenda: I – illita; K – caulinita; Q – quartzo e M – microclina. Elaboração: Autoria própria (2020).

Salina do Meio – P4 – 80 a 100 cm – horizonte Bnq – Solo Salino Sódico

Figura 43 – Difratomogramas de argila grossa do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc1–77-98 cm)

Carandazal – P4 – 77 a 98 cm – horizonte Bnc1 – Solonetz

Figura 44 – Difratomogramas de argila grossa do Solonetz do Carandazal (P4-Bnc2-98-132 cm)

Carandazal – P4 – 98 a 132 cm – horizonte Bnc2 – Solonetz

Figura 45 – Difratomogramas de argila grossa do Solod do Banhado (P3–Bc–130-185 cm)

Legenda: I – ilita; T – talco; K – caulinita; S – esmectita; Q – quartzo; A – albita; Ch – clorita; M – microclina e C – calcita. Elaboração: Autoria própria (2020).

Banhado – P3 – 130 a 185 cm – horizonte Bc – Solod

Na fração de argila fina, há traços de microclina (0,32 nm) e quartzo no horizonte Bnc2 do P3 do Solod do Banhado (**APÊNDICE A**). Na fração de argila grossa há traços de microclina em todas amostras do solo Salino-Sódico da salina do Meio e dos Solonetz do Carandazal e Solod do Banhado; albita (0,40 nm e 0,31 nm) e clorita (0,35) nos horizontes Bnc2 (60-77 cm) e Bnc1 do Solonetz do Carandazal e Bc do Solod do Banhado, paligorskita (0,65 nm) no horizonte Bnc2 do Solod do Banhado e calcita (0,30 nm) no horizonte Bc do Solod do Banhado (**Figuras de 42 a 45 e APÊNDICE B**).

Os resultados da Modelagem da fração de **argila fina** refinaram a identificação qualitativa e proporcionaram uma análise quantitativa dos argilominerais, mostrando haver domínio de minerais interestratificados nessa fração (**Tabela 4; Figuras de 38 a 41 e APÊNDICE A**). A porcentagem total das camadas de cada mineral, calculadas pela **Equação 4 da seção 3.3.2**, está representada graficamente na **Figura 46**.

No solo Salino-Sódico da salina do Meio, as assembleias mineralógicas do horizonte Bnq (Pedons 4 e 5) possuem de 80 a 86% de interestratificados dominados por camadas de ilita (K-I e I-S), sendo K-I mais abundante (52 a 59%), seguido de I-S (21 a 34%). Esses cristais apresentam proporções de 91 a 94% de camadas de ilita no interestratificado K-I e entre 81 a 84% no interestratificado I-S. O restante das assembleias é composto de interestratificados K-S e K-I, com predominância de esmectita (14%) e caulinita (5 a 9%), respectivamente (**Tabela 4**). A porcentagem total das camadas de cada mineral é de 73% de ilita, 16% de caulinita e 11% de esmectita no horizonte Bnq do P4 (80-100 cm) e de 75% de ilita, 15% de caulinita e 10% de esmectita no horizonte do P5 (90-95 cm) (**Figura 46**).

No Solonetz do Carandazal, as assembleias mineralógicas dos horizontes Bnc1 e Bnc2, ainda apresentam predominância (45 a 78%) de interestratificados dominados por camadas de ilita (K-I – 45%, I-S – 58% e I-V – 7 a 12%), ocupando proporções de 80 a 91% nos interestratificados. As quantidades restantes nas assembleias são relacionadas às camadas dominadas por caulinita, pura (K - 10 a 13%) e interestratificada (K-S - 5 a 20%), ocupando proporções de 63 a 90% nos interestratificados e também interestratificados dominados por esmectita (I-S – 19% e K-S – 6%), que ocupam proporções de 63 a 64% nos interestratificados. A única exceção é no horizonte Bnc2 (98-132 cm) que apresenta uma interestratificação I-S que ocorre em 30% da amostra e apresenta proporção igual dos dois minerais (50%) (**Tabela 4**).

Tabela 4 – Resultados do processo de Modelagem nas amostras de argila fina

(Continua)

Amostra	Profundidade (cm)	Mineral	Prop. (%)	Quant. (%)	d ₀₀₁ A	d ₀₀₁ B	Fe octaedral			K ⁺ ilita	N min	N max
							K	S	I			
Salina do Meio												
P4-Bnq	80-100	K-I	99-1	6	0,72	0,99	0,70	-	0,00	0,80	16	34
		K-I	6-94	59	0,71	0,99	0,00	-	0,55	0,80	2	10
		K-S	45-55	14	0,71	1,69	0,92	0,70	-	-	1	3
		I-S	84-16	21	0,99	1,69	-	0,98	1,04	0,84	1	3
P5-Bnq	90-95	K-I	98-2	5	0,72	0,99	0,85	-	0,95	0,80	26	42
		K-I	9-91	52	0,71	0,99	0,00	-	0,70	0,90	3	10
		K-S	58-42	9	0,71	1,69	0,00	0,75	-	-	1	4
		I-S	81-19	34	0,99	1,69	-	0,00	0,90	0,80	1	5
Carandazal												
P4-Bnc2	60-77	K	-	10	0,72	-	<0,01	-	-	-	11	33
		K-I	11-89	45	0,72	1,01	0,00	-	0,72	0,80	3	13
		K-S	90-10	5	0,72	1,69	0,00	0,00	-	-	2	10
		K-S	74-26	20	0,72	1,69	<0,01	0,00	-	-	1	3
		I-S	36-64	19	0,99	1,69	-	0,58	0,70	0,70	1	2
P4-Bnc1	77-98	K	-	13	0,71	-	0,00	-	-	-	19	34
		K-S	74-26	9	0,71	1,69	0,00	-	-	-	1	4
		I-S	91-9	58	0,99	1,69	-	-	0,75	0,80	5	14
		I-V	74-26	8	0,99	1,43	-	-	-	0,80	3	11
		I-V	74,26	12	0,99	1,43	-	-	0,30	0,55	1	3
P4-Bnc2	98-132	K	-	12	0,73	-	0,00	-	-	-	22	39
		K-I	11-89	45	0,71	1,00	0,00	-	0,60	0,80	5	14
		K-S	63-37	6	0,71	1,69	0,00	0,35	-	-	2	6
		I-S	50-50	30	0,99	1,69	-	1,30	0,70	0,80	1	3
		I-V	80-20	7	0,99	1,43	-	-	0,60	0,80	2	8

Legenda: K – camadas de caulinita; S – camadas de esmectita; I – camadas de ilita; Prop. – porcentagem das camadas de interestratificados no mineral; Quant. – quantidade do mineral na amostra, em %; d₀₀₁ A - espaçamento d₀₀₁ do primeiro mineral, em nm; d₀₀₁ B - espaçamento d₀₀₁ do segundo mineral, em nm; Fe octaedral – Fe na lâmina octaedral, na base de meia cela unitária de O₁₀(OH)₂ para filossilicatos 2:1 e O₅(OH)₄ para caulinita; K⁺ ilita – potássio na entrecamada das camadas ilíticas, na base de O₁₀(OH)₂; N min – número mínimo de camadas por domínio coerente ao longo do eixo Z; N max – número máximo de camadas por domínio coerente ao longo do eixo Z. Fonte: Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Tabela 4 – Resultados do processo de Modelagem nas amostras de argila fina

(Conclusão)

Amostra	Profundidade (cm)	Mineral	Prop. (%)	Quant. (%)	d ₀₀₁ A	d ₀₀₁ B	Fe octaedral			K ⁺ ilita	N min	N max
							K	S	I			
Cerca												
P4-Bnc1	110-125	K	-	10	0,72	-	<0,01	-	-	-	15	29
		I	-	51	0,99	-	-	-	0,50	0,80	5	13
Solonetz- Solodizado		K-S	87-13	6	0,71	1,69	0,00	0,00	-	-	1	4
		I-S	89-11	14	0,99	1,69	-	0,00	0,92	0,80	1	5
		I-V	78-22	19	0,99	1,43	-	-	0,70	0,80	2	6
P4-Bnc2	160-278	K	-	16	0,72	-	<0,01	-	-	-	12	28
		K-I	58-42	11	0,71	0,99	0,00	-	0,50	0,80	2	4
Solonetz- Solodizado		K-I	33-67	14	0,71	0,99	0,00	-	0,30	0,80	2	8
		K-S	14-86	6	0,71	0,99	0,00	0,80	-	-	2	8
		I-S	96-4	53	0,99	1,69	-	0,00	0,70	0,80	6	14
Banhado												
P3-Bc	130-185	K	-	8	0,72	-	0,00	-	-	-	18	45
		K-I	9-91	25	0,71	1,99	0,00	-	1,00	0,80	6	17
Solod		K-S	96-4	6	0,71	1,69	0,00	1,00	-	-	7	18
		K-S	45-55	12	0,71	1,69	0,00	1,30	-	-	2	6
		I-S	38-62	49	0,99	1,69	-	1,10	0,90	0,70	1	2
P3 –Bnc2	185-291	K	-	11	0,71	-	0,01	-	-	-	33	61
		K-I	5-95	20	0,71	0,99	0,00	-	0,60	0,80	9	19
Solod		K-S	94-6	5	0,71	1,69	0,00	1,70	-	-	9	22
		K-S	94-6	6	0,71	1,69	0,20	-	-	-	3	8
		K-S	46-54	19	0,71	1,69	0,00	1,70	-	-	1	2
		I-S	47-53	38	0,99	1,69	-	1,70	1,10	0,70	1	3

Legenda: K – camadas de caulinita; S – camadas de esmectita; I – camadas de ilita; Prop. – porcentagem das camadas de interesse estratificados no mineral; Quant. – quantidade do mineral na amostra, em %; d₀₀₁ A - espaçamento d₀₀₁ do primeiro mineral, em nm; d₀₀₁ B - espaçamento d₀₀₁ do segundo mineral, em nm; Fe octaedral – Fe na lâmina octaedral, na base de meia cela unitária de O₁₀(OH)₂ para filossilicatos 2:1 e O₅(OH)₄ para caulinita; K⁺ ilita – potássio na entrecamada das camadas ilíticas, na base de O₁₀(OH)₂; N min – número mínimo de camadas por domínio coerente ao longo do eixo Z; N max – número máximo de camadas por domínio coerente ao longo do eixo Z. Fonte: Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 46 – Porcentagem total das camadas de cada mineral nas amostras de argila fina

Fonte: Adaptado de Andrade *et. al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

A porcentagem total das camadas de cada mineral no Carandazal é de 47% de ilita, 35% de caulinita e 18% de esmectita no horizonte Bnc2 do P4 (60-77 cm); de 68% de ilita, 20% de caulinita e 8% de esmectita no horizonte Bnc1 do P4 (77-98 cm) e de 61% de ilita, 21% de caulinita e 17% de esmectita no horizonte Bnc2 do P4 (98-132 cm) (**Figura 46**). Esses resultados mostram, claramente, que as amostras do Solonetz possuem quantidades significativamente menores de ilita e maiores de caulinita e esmectita que o solo Salino-Sódico. Além disso, percebe-se que esta tendência aumenta do horizonte Bnc1 para o Bnc2 do Solonetz, com diminuição da ilita e aumento da caulinita e esmectita do primeiro para o segundo.

No Solonetz-Solodizado da Cerca, as assembleias mineralógicas dos horizontes Bnc1 e Bnc2 apresentam predominância de 67 a 84% de camadas dominados por ilita, pura (I - 51%) e interestratificada (K-I - 11%, I-S - 14 a 53% e I-V - 19%), sendo que estas camadas ocupam proporções de 67 a 96% nos interestratificados. As quantidades restantes nas assembleias são relacionadas às camadas dominadas por caulinita, pura (10 a 16%) e interestratificada (K-I - 11% e K-S - 6%), que ocupam proporções de 58 a 87% nos interestratificados. A exceção fica por conta de um interestratificado K-S no horizonte Bnc2 (160-278 cm) que ocorre em 6% da amostra e apresenta predominância de esmectita (86%) (**Tabela 4**). A porcentagem total das camadas de cada mineral é de 78% de ilita, 15% de caulinita e 2% de esmectita no horizonte Bnc1 do P4 (110-125 cm) e de 65% de ilita, 28% de caulinita e 7% de esmectita no horizonte Bnc2 do P4 (160-278 cm) (**Figura 46**). Nesse solo, a diminuição de ilita e aumento de caulinita e esmectita, em relação ao solo Salino-Sódico, são percebidas principalmente no Bnc2.

No Solod do Banhado, as assembleias mineralógicas dos horizontes Bc e Bnc2, apresentam predominância de 57 a 61% de interestratificados dominados por camadas de esmectita (I-S - 38 a 49% e K-S - 12 a 19%), sendo que essas camadas ocupam proporções de 53 a 62% nos interestratificados. As quantidades restantes nas assembleias são relacionadas às camadas dominadas por caulinita, pura (K - 8 a 11%) e interestratificada (K-S - 5 a 6%), que ocupam proporções de 94 a 96% nos interestratificados e também interestratificados dominados por camadas de ilita (K-I - 20 a 25%), que ocupam proporções de 91 a 95% nos interestratificados (**Tabela 4**). A porcentagem total das camadas de cada mineral é de 41% de ilita, 37% de esmectita e 21% de caulinita no horizonte Bc do P3 (130-185 cm) e de 37% de ilita, 31% de esmectita e 31% de caulinita no horizonte Bnc2 do P3 (185-291 cm) (**Figura 46**). Assim, as camadas de ilita são claramente menores neste solo, se comparados aos anteriores, com aumento significativo de camadas de esmectita.

As camadas de caulinita são majoritariamente enriquecidas em Fe octaedral nas amostras do solo Salino-Sódico da salina do Meio, variando de 0,00 a 0,85 apuf/14 (átomos por unidade de fórmula, baseada em 14 ânions) na fase K-I e variando de 0,00 a 0,92 apuf/14 na fase K-S. Nas amostras do Solod do Banhado, os valores de Fe octaedral nas camadas de caulinita são mais baixos em todos os interestratificados e também na fase pura, com valores variando de 0,00 a 0,20 apuf/14. Já nas amostras do Solonetz do Carandazal e Solonetz-Solodizado da Cerca, os valores de Fe octaedral nas camadas de caulinita são quase nulos em todos interestratificados e também na fase pura, com valores variando de 0,00 a < 0,01 apuf/14 (**Tabela 4**).

Os maiores teores de Fe octaedral nas camadas de esmectita estão nas amostras do Solod Banhado, com valores variando de 1,00 a 1,70 apuf/22 na fase K-S e de 1,10 a 1,70 apuf/22 na fase I-S. Nas amostras do solo Salino-Sódico da salina do Meio e Solonetz do Carandazal há valores um pouco menores, variando de 0,00 a 0,70 apuf/22 na fase K-S e de 0,00 a 1,30 apuf/22 na fase I-S. Os menores teores estão nas amostras do Solonetz-Solodizado da Cerca, com valores variando de 0,00 a 0,80 apuf/22 na fase K-S e sem Fe octaedral na fase I-S (**Tabela 4**).

Os teores de Fe octaedral das camadas de illita são um pouco maiores nas amostras do solo Salino-Sódico da salina do Meio e Solod do Banhado, com valores variando de 0,00 a 1,00 apuf/22 na fase K-I e de 0,90 a 1,10 apuf/22 na fase I-S. Nas amostras do Solonetz do Carandazal e Solonetz-Solodizado da Cerca há valores um pouco menores, variando de 0,30 a 0,72 apuf/22 na fase K-I, de 0,70 a 0,92 apuf/22 na fase I-S, de 0,30 a 0,70 apuf/22 na fase I-V e de 0,50 apuf/22 na fase pura (Solonetz-Solodizado da Cerca – P4 – horizonte Bnc1 de 110 a 125 cm) (**Tabela 4**).

Os teores de K^+ das entrecamadas das illitas nas fases K-I e I-S são semelhantes em todas amostras, variando de 0,55 a 0,90 apuf/22, mas com maior parte dos valores na faixa de 0,80 apuf/22. As caulinitas puras ou quase puras em interestratificados de K-I e K-S possuem um ordenamento estrutural alto em relação aos outros argilominerais, já que os números máximos de camadas por domínio coerente no eixo Z (N max) variam de 33 a 61 nas fases de caulinita pura, de 10 a 42 nas fases K-I e de 3 a 22 nas fases K-S (**Tabela 4**).

Os resultados da Modelagem da fração de **argila grossa** mostraram haver domínio de minerais puros nessa fração (**Tabela 5 e APÊNDICE B**). A porcentagem total das camadas de cada mineral, calculadas pela **Equação 4** da **seção 3.3.2**, está representada graficamente na **Figura 47**.

No solo Salino-Sódico da salina do Meio, as assembleias mineralógicas do horizonte Bnq (Pedons 4 e 5), apresentam predominância de 55 a 65% de camadas dominadas por caulinita, pura (K – 18 a 24%) e interestratificada (K-S – 31 a 47%), sendo que estas camadas ocupam proporções de 77 a 90% nos interestratificados. O restante das assembleias é composto principalmente por camadas de ilita, pura (I - 14%) e interestratificada (I-S – 22 a 31%), com proporções de 77 a 97% nos interestratificados (**Tabela 5**). A porcentagem total das camadas de cada mineral é de 50% de caulinita, 38% de ilita e 12% de esmectita no horizonte Bnq do P4 (80-100 cm) e de 58% de caulinita, 34% de ilita e 8% de esmectita no horizonte Bnq do P5 (90-95 cm) (**Figura 47**).

No Solonetz do Carandazal, as assembleias mineralógicas dos horizontes Bnc1 e Bnc2, apresentam apenas camadas em fases puras de caulinita e ilita, em proporções equivalentes, tendo porcentagem total das camadas de cada mineral de 55% de ilita e 45% de caulinita no horizonte Bnc2 do P4 (60-77 cm); de 48% de caulinita e 52% de ilita no horizonte Bnc1 do P4 (77-98 cm) e de 50% de caulinita e 50% de ilita no horizonte Bnc2 do P4 (98-132 cm) (**Tabela 5 e Figura 47**). Comparando-se com o solo Salino-Sódico da salina do Meio, têm-se proporções parecidas de camadas de caulinita e um leve aumento nas camadas de ilitas.

No Solod do Banhado, a assembleia mineralógica do horizonte Bc, apresenta predominância de camadas de ilita (45%) e caulinita (34%) em fases puras, com menores quantidades de camadas de talco (21%) (**Tabela 5 e Figura 47**). Já no horizonte Bnc2, há predominância de camadas de ilita, pura (19%) e interestratificada (K-I – 17%), perfazendo 35%, com proporção de 51% no interestratificado e também de esmectita (I-S – 35%), com proporção de 79% no interestratificado. Há, ainda, 22% de camadas de caulinita pura e 7% de interestratificado I-V, com predominância de vermiculita, com proporção de 54% no interestratificado (**Tabela 5**). A porcentagem total das camadas de cada mineral na amostra do Bnc2 do Banhado é de 38% de ilita, 30% de caulinita, 28% de esmectita e 4% de vermiculita (**Figura 47**). Nesse solo, as camadas de caulinita diminuem, dando lugar principalmente às camadas de ilitas. Há, ainda, um aumento de camadas de esmectita em comparação com o solo Salino-Sódico da salina do Meio.

Tabela 5 – Resultados do processo de Modelagem nas amostras de argila grossa

Amostra	Profundidade (cm)	Mineral	Prop. (%)	Quant. (%)	d ₀₀₁ A	d ₀₀₁ B	Fe octaedral			K ⁺ ilita	N min/ med	N max
							K	S	I			
Salina do Meio												
P4-Bnq	80-100	K	-	24	0,72	-	0,13	-	-	-	33	56
		K-S	90-10	17	0,71	1,69	0,00	0,00	-	-	16	24
Salino-Sódico		K-S	79-21	14	0,71	1,69	0,60	0,90	-	-	1	2
		I	-	14	1,00	-	-	-	0,80	0,80	13	27
P5-Bnq	90-95	I-S	77-23	31	0,99	1,69	-	0,00	0,80	0,80	3	6
		K	-	18	0,72	-	0,77	-	-	-	26	54
Salino-Sódico		K-S	97-3	21	0,71	1,69	0,04	0,00	-	-	3	14
		K-S	77-23	26	0,71	1,69	0,04	0,00	-	-	1	2
		I	-	14	1,00	-	-	-	0,75	0,80	13	26
		I-S	92-8	22	0,99	1,69	-	0,85	0,70	0,80	2	7
Carandazal												
P4-Bnc2	60-77	K	-	55	0,72	-	-	-	-	-	54	71
Solonetz		I	-	45	1,00	-	-	-	0,25	0,90	25	43
P4-Bnc1	77-98	K	-	48	0,73	-	-	-	-	-	49	69
Solonetz		I	-	52	1,01	-	-	-	0,30	0,90	13	23
P4-Bnc2	98-132	K	-	50	0,73	-	-	-	-	-	47	68
Solonetz		I	-	50	1,02	-	-	-	0,30	0,90	24	38
Banhado												
P3-Bc Solod	130-185	K	-	34	0,71	-	0,92	-	-	-	31	62
		I	-	45	0,99	-	-	-	1,10	-	10	34
P3-Bnc2	185-291	T	-	21	0,93	-	-	-	-	-	40	70
		K	-	22	0,71	-	0,72	-	-	-	35	61
Solod		K-I	49-51	17	0,71	0,99	0,00	-	0,70	0,80	3	12
		I	-	19	0,99	-	0,00	-	1,05	0,80	17	40
		I-V	46-54	7	0,99	1,43	-	-	0,40	0,70	1	8
		I-S	21-79	35	0,99	1,69	-	0,70	0,70	0,80	1	2

Legenda: K – camadas de caulinita; S – camadas de esmectita; I – camadas de ilita; T – camadas de talco; Prop. – porcentagem das camadas de interestratificados no mineral; Quant. – quantidade do mineral na amostra, em %; d₀₀₁ A - espaçamento d₀₀₁ do primeiro mineral, em nm; d₀₀₁ B - espaçamento d₀₀₁ do segundo mineral, em nm; Fe octaedral – Fe na lâmina octaedral, na base de O₁₀(OH)₂ para filossilicatos 2:1 e O₅(OH)₄ para caulinita; K⁺ ilita – potássio na entrecamada das camadas ílticas, na base de O₁₀(OH)₂; N max – número máximo de camadas por domínio coerente ao longo do eixo Z; N med - número médio de camadas por domínio coerente ao longo do eixo Z; N min – número mínimo de camadas por domínio coerente ao longo do eixo Z. Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 47 – Porcentagem total das camadas de cada mineral nas amostras de argila grossa

Fonte: Adaptado de Andrade *et. al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Os teores de Fe octaedral nos minerais de argila grossa são variáveis, mas há geralmente menores quantidades do que na argila fina. Nas camadas de caulinita, há valores entre 0,13 e 0,92 apuf/14 na caulinita pura do solo Salino-Sódico da Salina do Meio e no Solod do Banhado e entre 0,0 e 0,60 apuf/14 nos interestratificados K-S com predominância de caulinita no solo Salino-Sódico da Salina do Meio. Nas camadas de esmectita, os valores variam de 0,00 a 0,97 apuf/22 nos interestratificados I-S com predominância de illita e de 0,00 a 0,90 apuf/22 nos interestratificados K-S com predominância de caulinita no Solo Salino-Sódico da salina do Meio. No Solod (horizonte Bnc2) do Banhado há um valor de 0,70 apuf/22 no interestratificado I-S com predominância de esmectita. Nas camadas de illita, os valores de Fe octaedral variam de 0,25 a 1,10 apuf/22 nas fases puras de illita e de 0,40 a 0,80 apuf/22 nas fases interestratificadas das três lagoas (**Tabela 5**).

Os teores de K^+ das entreacamadas das illitas nas fases puras e interestratificadas (K-I, I-S e I-V) são semelhantes entre si e muito parecidos com os valores da fração de argila fina, variando de 0,70 e 0,90 apuf/22 nas três lagoas. As caulinitas em fase pura possuem maior ordenamento estrutural em relação aos outros minerais da argila grossa, com valores de N max entre 54 e 71, bem maiores do que nas caulinitas da fração de argila fina. Esse grau de cristalinidade é comparável apenas ao do talco, com N max de 70, identificado no horizonte Bc do Solod do Banhado (**Tabela 5**).

Observa-se nos difratogramas da fração de argila grossa que a sobreposição entre a linha teórica e a experimental da Modelagem não é a ideal, divergindo bastante em alguns casos, por conta da presença de quartzo, microclina e albita, que não podem ser simulados pelo software. O abaulamento entre 20 e 30° 2 θ do background das amostras do Solonetz do Carandazal e Solod do Banhado possivelmente é devido a materiais amorfos, que necessitam de uma futura investigação (**APÊNDICE B**).

4.2. Picos 060 – ocupação octaedral

A região dos picos 060 da fração de **argila fina** do solo Salino-Sódico da lagoa salina do Meio apresenta um pico máximo dominante de 0,151 nm, indicador de minerais dioctaédricos, por conta da predominância de illitas férricas e glauconitas (Furquim *et al.*, 2010a). Nas amostras do Solonetz do Carandazal, Solonetz-Solodizado da Cerca e Solod do Banhado, os padrões não orientados de DRX dos picos 060, representados na **Figura 48** também mostram a prevalência de ocupação dioctaédrica em todas as amostras, com picos bem

definidos em 0,151, que correspondem aos sítios dioctaédricos de camadas 2:1 ricas em Fe (Deocampo *et al.*, 2009) e em 0,149 nm, que correspondem aos sítios dioctaédricos das camadas de caulinita (Brindley e Brown, 1980). Os picos que ocorrem em 0,150 nm estão provavelmente associados aos sítios dioctaédricos de camadas 2:1 ricas em Al^{3+} (Brown e Brindley, 1980). Um pico de 0,154 nm com diferentes intensidades também pode ser observado em todas as amostras, sendo atribuído à difração do quartzo (Fanning *et al.*, 1989). A intensidade dioctaédrica de camadas 2:1 ricas em Fe é maior que a da caulinita em todas as amostras, sendo corroborados pelos resultados da Modelagem dos padrões orientados DRX, que mostram um alto número de minerais interestratificados com camadas 2:1.

Figura 48 – Região dos picos 060 mostrando ocupação octaedral nas amostras de argila fina

Legenda: picos em 0,154 – difração do quartzo; picos em 0,151 - sítios dioctaédricos de camadas 2:1 ricas em Fe; picos 0,150 - sítios dioctaédricos de camadas 2:1 ricas em Al^{3+} e picos 0,149 - sítios dioctaédricos das camadas de caulinita. Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

4.3. Análise química total por ICP-OES

Os resultados das determinações dos elementos por ICP-OES da fração de **argila fina**, na **Tabela 6**, mostram que nas amostras do solo Salino-Sódico da salina do Meio (obtidos por Furquim *et al.*, 2010b), Solonetz do Carandazal e Solod do Banhado, há predomínio de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ em todas as amostras, com valores que variam de 53,1 a 57,0%, 11,1 a 14,7% e 9,0 a 12,0 %, respectivamente. O forte domínio de SiO₂ e, secundariamente, de Al₂O₃ confirma a ocorrência dos argilominerais 2:1 detectados pelo DRX. Além disso, a grande presença de Fe₂O₃ corrobora com os dados obtidos pela Modelagem dos padrões de DRX, que apontaram uma grande maioria de minerais enriquecidos por este elemento. Os teores de MgO, K₂O, MnO e TiO₂ são maiores no Solo Salino-Sódico da salina do Meio (MgO: 2,6 a 2,8%; K₂O: 4,1 a 4,7%; MnO: 0,6 a 0,7%; TiO₂: 0,6 a 0,7%), sendo os de K₂O muito superiores, corroborando com as maiores quantidades de illita neste solo. Os teores de Na₂O são maiores no Solonetz do Carandazal (0,7 a 1,0%), porém era esperado que fossem maiores no solo Salino-Sódico da salina do Meio, por conta dos maiores valores de pH e CE (Furquim *et al.*, 2010b). Por fim, os teores de CaO são maiores no Solod do Banhado (0,1 a 0,6%).

Tabela 6 – Análise química total por ICP-OES de argila fina

Amostra	Profundidade (cm)	Tipo do solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	CaO
(%)											
Salina do Meio											
P4-Bnq	80-100	Salino-Sódico	54,9	14,7	9,0	2,6	4,1	0,3	0,7	0,7	0,2
P5-Bnq	90-95	Salino-Sódico	55,5	14,1	10,0	2,8	4,7	0,4	0,6	0,6	0,2
Carandazal											
P4-Bnc2	60-77	Solonetz	55,4	11,3	11,1	1,8	0,4	1,0	0,3	0,3	0,0
P4-Bnc1	77-98	Solonetz	54,3	11,8	11,1	2,1	0,2	0,7	0,2	0,3	0,0
P4-Bnc2	98-132	Solonetz	54,8	11,1	12,0	2,0	0,6	0,8	0,3	0,2	0,1
Banhado											
P3-Bc	130-185	Solod	57,0	12,2	10,5	1,6	0,1	0,3	0,4	0,3	0,6
P3-Bnc2	185-291	Solod	53,1	11,9	11,2	1,5	0,1	0,4	0,3	0,3	0,1

Legenda: determinação de silício pelo método de Fluorização (% em massa); resultados em partes por milhão, 1 % = 10.000 ppm (mg L⁻¹). (*) Dados da Salina do Meio obtidos de Furquim *et al.* (2010b). Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

4.4. Análise de cristais individuais por STEM-EDS

Os resultados de STEM-EDS da fração de **argila fina**, na **Tabela 7**, mostram a predominância de cinco tipos de composição (caulinita – K; caulinita-esmectita – K-S; caulinita-ilita – K-I; ilita-esmectita – I-S e ilita – I), que representam bem a maior parte dos minerais puros e interestratificados encontrados na Modelagem dos padrões orientados de DRX (**Tabela 4**). Dos 24 cristais analisados, 10 foram selecionados para uma melhor descrição por terem mapeamento químico detalhado (**Tabela 7; Figuras de 49 a 53 e APÊNDICE D**). A maior parte dos cristais apresentou excesso de SiO_2 , relacionado a fases amorfas e a presença de outros elementos estruturais dificultaram a precisão da identificação na maior parte dos outros cristais.

O **primeiro tipo** é formado por **3 cristais** de caulinita (**K**), com formas pseudo-hexagonais e bordas arredondadas, caracterizados por altos índices de Al_2O_3 (25,8 a 44,0%), baixo teor de Fe_2O_3 (2,1 a 2,9%) e sem cátions básicos (MgO e/ou K_2O) (**Tabela 7; Figura 53 e APÊNDICE D**).

O **segundo tipo** é formado por **3 cristais** de interestratificados de caulinita-esmectita (**K-S**) com formas que variam desde pseudo-hexagonais sub-arredondadas (predomínio de caulinita) até anédricas (desprovidas de faces cristalinas). Esses cristais são caracterizados por alta relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, sendo que os altos teores de Al_2O_3 (14,2 a 37,8%) devem-se às camadas de caulinita do interestratificado. Além disso, possuem teores moderados de Fe_2O_3 (1,5 a 13,7%) e maior teor de MgO (2,5 a 6,6%) em relação ao teor de K_2O (0,0 a 1,1%) (**Tabela 7; Figura 52 e APÊNDICE D**).

O **terceiro tipo** é formado por **1 cristal** de interestratificado de caulinita-ilita (**K-I**) com forma anédrica, caracterizado por alta relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, alto teor de Al_2O_3 (17,5%) associado à camada de caulinita do interestratificado e teor moderado de K_2O (4,6%), associado à camada de ilita do interestratificado (**Tabela 7 e Figura 50**).

O **quarto tipo** é formado por **2 cristais** de interestratificados de ilita-esmectita (**I-S**) com formas anédricas, caracterizados por alta relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, com teores moderados de Al_2O_3 (12,3 a 14,0%) e Fe_2O_3 (7,3 a 7,6%) e teores de baixos a moderados de MgO (1,6 a 6,5%) e de K_2O (1,7 a 5,7%), sendo os valores moderados de K_2O associados às camadas de ilita (**Tabela 7; Figura 51 e APÊNDICE D**).

Tabela 7 – Óxidos e fórmulas químicas médias de cristais individuais de argila fina analisados por STEM-EDS

		Carandazal				Cerca				Banhado	
		Solonetz				Solonetz-Solodizado				Solod	
		1 (I)	2 (K-S)	3 (I-S)	4 (K)	5 (K)	6 (K-S)	7 (K-I)	8 (I-S)	9 (K-S)	10 (K)
Óxidos (%)	SiO₂	68,0	58,0	72,1	72,0	55,4	66,5	70,3	71,0	65,5	53,7
	Al₂O₃	6,3	37,8	12,3	25,8	41,7	26,8	17,5	14,0	14,2	44,0
	Fe₂O₃	17,1	1,5	7,3	2,1	2,9	1,8	7,6	7,6	13,7	2,3
	MgO	1,6	2,5	6,5	0,0	0,0	3,8	0,0	1,6	6,6	0,0
	K₂O	6,9	0,3	1,7	0,0	0,0	1,1	4,6	5,7	0,0	0,0
Tetraedro	Si⁴⁺	4,3	3,4	4,3	2,6	2,1	3,9	4,2	4,3	3,9	2,0
	Al	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
	Σ	4,3	4,0	4,3	2,6	2,1	4,0	4,2	4,3	4,0	2,0
Octaedro	Al³⁺	0,5	1,9	0,9	1,1	1,8	1,7	1,2	1,0	1,0	1,9
	Fe³⁺	0,8	0,1	0,3	0,1	0,6	0,1	0,3	0,3	0,6	0,1
	Mg²⁺	0,2	0,0	0,6	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,4	0,0
	Σ	1,4	2,0	1,8	1,2	2,4	2,0	1,6	1,5	2,0	2,0
Entrecamada	K⁺	0,6	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,4	0,4	0,0	0,0
	Mg²⁺	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0
Carga da camada	Tetraedro	1,3	-0,6	1,1	2,5	0,3	-0,1	0,9	1,2	-0,1	0,0
	Octaedro	-1,8	0,2	-1,3	-2,5	-0,3	-0,2	-1,3	-1,7	-0,3	0,0
	Total	-0,6	-0,5	-0,1	0,0	0,0	-0,3	-0,4	-0,4	-0,4	0,0
	Entrecamada	0,6	0,5	0,1	0,0	0,0	0,3	0,4	0,4	0,4	0,0

Legenda: 1 e 2 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 60-77 cm); 3 e 4 – Carandazal (Horizonte Bnc1 – P4 – 77-98 cm); 5 a 8 – Cerca (Horizonte Bnc1 – P4 – 110-125 cm); 9 e 10 – Banhado (Horizonte Bnc2 – P3 – 185-291 cm); base de meia cela unitária de $O_{10}(OH)_2$ para minerais interestratificados com camadas 2:1 e $O_5(OH)_4$ para caulinita; I – cristal de ilita; K-S – cristal de caulinita-esmectita; I-S – cristal de ilita-esmectita; K-I – cristal de caulinita-ilita; K – cristal de caulinita e Σ – somatório. Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 49 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de ilita (I) do Solonetz do Carandazal (P4 –Bnc2–60-77 cm)

Legenda: **A** – imagem STEM; **B** – espectro EDS e **C** – mapeamento elementar STEM-EDS. Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 50 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita-ilita (K-I) do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4-Bnc1-110-125 cm)

Legenda: **A** – imagem STEM; **B** – espectro EDS e **C** – mapeamento elementar STEM-EDS. Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 51 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de illita-esmectita (I-S) do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4-Bnc1-110-125 cm)

Legenda: **A** – imagem STEM; **B** – espectro EDS e **C** – mapeamento elemental STEM-EDS. Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 52 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita-esmectita (K-S) do Solod do Banhado (P3–Bnc2–185-291 cm)

Legenda: **A** – imagem STEM; **B** – espectro EDS e **C** – mapeamento elementar STEM-EDS. Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 53 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita (K) do Solod do Banhado (P3-Bnc2-185-291 cm)

Legenda: **A** – imagem STEM; **B** – espectro EDS e **C** – mapeamento elementar STEM-EDS. Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

O **quinto tipo** é formado por **1 cristal** de ilita (**I**) com forma anédrica, caracterizado por alto teor de Fe_2O_3 (17,1%), teor moderado de K_2O (6,9%) e baixo teor de MgO (1,6%) (**Tabela 7 e Figura 49**). Esse cristal é semelhante aos cristais de ilitas férricas e glauconitas encontrados no Solo Salino-Sódico da salina do Meio (Furquim *et al.*, 2010b) e outros ambientes com muita salinidade (Huggett e Cuadros, 2010; Andrade *et al.*, 2018).

Os elementos estruturais mais importantes da composição dos cristais são Si^{4+} e Al^{3+} e, de acordo com o mapeamento, esses elementos estão distribuídos uniformemente no cristal nos cinco tipos de composição. A distribuição do Fe^{3+} nos cristais de caulinita (K) é aleatória e em baixas quantidades, mas se torna menos desigual e mais abundante nos argilominerais de camadas 2:1 (K-S; K-I; I-S e I). A distribuição do Mg^{2+} é uniforme, principalmente nos argilominerais com camadas de esmectita (K-S e I-S), e a distribuição do K^+ é bastante uniforme nos cristais com predominância de camadas de ilita (I; I-S e K-I) e aleatória nos cristais com predominância de camadas de esmectita (K-S e I-S). Esses dados corroboram os resultados da Modelagem de DRX e das análises químicas totais por ICP-OES, mostrando maior densidade dos elementos mais abundantes encontrados nesses minerais (**Figuras de 49 a 53 e APÊNDICE D**).

As fórmulas químicas dos cristais individuais, na **Tabela 7**, mostram ausência de substituição de Si^{4+} por Al^{3+} na maioria dos cristais (1, 3, 4, 5, 7, 8, e 10), substituição baixa nos cristais 6 e 9 (0,1/22 apuf) e substituição alta no cristal 2 (0,6 apuf/22). A soma de cátions no octaedro não ultrapassa 2,4 apuf/14 para caulinitas e 2,0 apuf/22 para minerais interestratificados. A presença de Al^{3+} e Fe (provavelmente o III) como os principais cátions do octaedro nos cristais selecionados confirma o caráter dioctaédrico evidenciado pelos difratogramas dos picos 060 (**Figura 48**). O K^+ é o cátion predominante nos minerais interestratificados, sendo que os maiores valores estão nos cristais com composição ilítica (1, 6 e 7), variando de 0,4 a 0,6 apuf/22. O cristal 8 apresenta as maiores quantidades de Mg^{2+} , presente no octaedro e também na entrecamada, evidenciando uma composição esmectítica.

A carga total nos cristais interestratificados varia de -0,1 a -0,6 apuf/22 e é gerada principalmente nos octaedros, com exceção do cristal 2 em que é produzida principalmente no tetraedro. Os cristais 1, 3, 4, 7 e 8 possuem uma soma tetraédrica maior que o esperado (2,00 apuf/14 para caulinitas e 4,00 apuf/22 para minerais com camadas 2:1) e uma deficiência de ocupação octaedral devido às quantidades consideráveis de sílica amorfa presentes nesses cristais (**Tabela 7**).

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Processos de gênese de minerais nos solos afetados por sais

Os resultados obtidos e tratados das lagoas salina do Meio e salobras do Carandazal, Cerca e Banhado mostram, por meio da análise qualitativa por DRX, a identificação principalmente de illita, caulinita e esmectita na fração de argila fina e caulinita, illita e quartzo na fração de argila grossa. Os dados quantitativos corroboram esses resultados, mas revelam principalmente a presença de minerais interestratificados (K-I, K-S, I-S e I-V) na fração de argila fina e de minerais em fase pura (caulinita e illita) na fração de argila grossa. Os principais processos de gênese de minerais das lagoas estudadas estão exemplificados na **Figura 54**.

Furquim *et al.* (2017) evidenciaram que vem ocorrendo gradual diminuição da salinidade e alcalinidade nos sistemas salino-alcalinos em função da entrada de água doce e pelos processos pedogenéticos atuantes, principalmente solonização e solodização, com notáveis consequências morfológicas e geoquímicas nos solos. Esses processos ocorrem mais intensamente no entorno das lagoas salobras, resultando em acidificação e lixiviação de cátions. Essas mudanças progressivas afetam diretamente as assembleias mineralógicas presentes nessas lagoas, refletindo uma sequência de evolução mineralógica que está estritamente relacionada com a geoquímica da água e a consequente evolução dos solos afetados por sais.

No solo **Salino-Sódico da lagoa salina do Meio**, onde ocorre solonização, a Modelagem mostrou que a fração de argila grossa tem predominância de camadas de caulinita (50 a 58%) (**Figura 47**) e que a fração de argila fina apresenta de 15 a 16% de camadas desse mineral (**Figura 46**), ocorrendo principalmente em interestratificações K-S (**Tabela 4**). Furquim *et al.* (2010a) evidenciaram que as caulinitas presentes nos solos Salino-Sódicos do entorno da lagoa salina do Meio são alóctones, pois as características geoquímicas desses solos são incompatíveis com os ambientes de formação de caulinitas, as quais incluem baixo pH, baixa quantidade de K^+ solúvel e boas condições de drenagem (Velde, 1995; Bohn *et al.*, 2001; Gardi e Angelini, 2014). Os solos associados à Salina do Meio são fortemente alcalinos, mal drenados e com altas saturações de base, apresentando, portanto, condições opostas para a formação ideal desse mineral. Além disso, as argilas neoformadas tendem a se concentrar na fração de argila fina e as caulinitas nesses solos são mais abundantes nas frações de argila grossa (Furquim *et al.*, 2010a) (**Figura 54**).

Figura 54 – Principais processos de gênese de minerais nas lagoas estudadas

Legenda: I-S, I-V, V-S, K-I e K-S simbolizam as transformações minerais via interestratificações. I – ilita; K – caulinita; V – vermiculita e S – esmectita. Os minerais em vermelho não foram encontrados, mas são possíveis de ocorrer. Fotos 1, 2 e 4: Autoria Própria (2013). Foto 3: Balbino (2017). Elaboração: Autoria própria (2020).

O alto ordenamento estrutural encontrado nas caulinitas puras com números máximos de camadas por domínio coerente no eixo Z (N max), variando de 54 a 71 na argila grossa (**Tabela 5**), também é um forte indício de caulinitas herdadas dos sedimentos da Formação Pantanal. Essas caulinitas alóctones foram provavelmente transportadas pelo Rio Taquari e tributários, juntamente com sedimentos mais grossos, e depositadas no megaleque aluvial, tendo como origem o Planalto de Maracaju, onde existem solos arenosos ácidos, bem lixiviados e onde ocorrem geralmente a formação de caulinitas enriquecidas em Fe, como as encontradas na área de estudo (**Figura 55**) (Furquim *et al.*, 2010a; Gardi e Angelini, 2014). Assim como as caulinitas da argila grossa, o quartzo presente nas amostras também é originário dos sedimentos da Formação Pantanal, já que há prevalência de solos ácidos e arenosos das áreas fontes.

Na fração de argila fina há predominância de camadas de illita (73 a 75%) (**Figura 46**), ocorrendo principalmente em interestratificações K-I (**Tabela 4**), o que está de acordo com a dominância de illitas-férricas e/ou glauconitas neoformadas encontradas por Furquim *et al.* (2010b) nesse horizonte esverdeado e pouco permeável (Bnq).

A neoformação de illitas férricas/glauconitas ocorre predominantemente na fração de argila fina do solo Salino-Sódico da salina do Meio nos horizontes amostrados, como estudado por Furquim *et al.* (2010b), porém as quantidades moderadas de illitas enriquecidas em Fe encontradas na argila grossa (34 a 38%) evidenciam que esses minerais podem estar se formando também nessa fração no solo Salino-Sódico da salina do Meio (**Figura 54**). De acordo com esses autores, esses minerais estão se formando principalmente por precipitação direta das soluções, propiciada pelas condições alcalinas e pela grande presença de K^+ nas águas, em acordo com as condições experimentais desenvolvidas por Harder (1974; 1980). Além disso, a presença de materiais amorfos associados a esses minerais e com as mesmas características químicas é mais uma evidência de precipitação, já que a mica pode se cristalizar a partir desses materiais precursores (Harder, 1974, 1980).

As camadas com predominância de esmectita ocorrem em proporções semelhantes nas duas frações (argila fina - 10 a 11%; argila grossa - 8 a 12%) (**Figuras 46 e 47**), ocorrendo principalmente em interestratificações I-S (**Tabelas 4 e 5**). Nos perfis localizados nas partes mais altas do entorno da salina, ciclos menos frequentes de umedecimento/ressecamento fazem com que as illitas férricas e/ou glauconitas transformem-se em esmectitas dioctaédricas ricas em Fe octaedral (ferribeidelitas) via interestratificações I-S (**Figura 54**).

A neoformação de esmectitas (trioctaédricas) ocorre apenas em horizontes mais superficiais e sujeitos às inundações frequentes, que não é o caso do horizonte Bnq, mais profundo e pouco permeável (Furquim *et al.*, 2008; Furquim *et al.*, 2010a) (**Figura 54**).

A presença de interestratificações I-S nas duas frações (**Tabelas 4 e 5**) e o caráter dioctaédrico predominante dos picos 060 de camadas 2:1 enriquecidas em Fe nesse horizonte é evidência de que esse processo de transformação de ilitas enriquecidas em Fe em esmectitas enriquecidas em Fe está ocorrendo não apenas nas bordas mais extremas da lagoa, como observaram Furquim *et al.* (2008), mas em menores proporções também no Pedon estudado, localizado mais próximo do nível d'água da lagoa. Os ciclos de umedecimento e ressecamento também ocorrem nessas zonas ao longo do ano, acompanhando o período de seca e cheias do Pantanal, mas são menos intensos do que nas bordas mais altas da lagoa. Em geral, esse processo de transformação de ilita em esmectita ocorre por perda gradual do K^+ das entrecamadas durante os períodos secos, devido a abertura das bordas das camadas, a diminuição da carga da camada principalmente por oxidação do Fe^{2+} em Fe^{3+} , e incremento de Al^{3+} e de cátions como o Mg^{2+} na estrutura cristalina (Robert, 1973; Skiba *et al.*, 2014; Kiesel *et al.*, 2018).

Nas amostras do **Solonetz da lagoa salobra do Carandazal**, submetidas à solonização, a fração de argila grossa é formada por camadas puras de caulinita e ilita em proporções semelhantes (**Figura 47**). Na fração de argila fina há a predominância de camadas de ilita (47 a 68%) (**Figura 46**), ocorrendo principalmente em interestratificações I-S (**Tabela 4**). Há um decréscimo total de $\approx 15\%$ nas quantidades de camadas de ilita, um incremento total de $\approx 9,8\%$ nas quantidades de camadas de caulinita e de $\approx 3,8\%$ nas quantidades de camadas de esmectita em relação às amostras do solo Salino-Sódico da salina do Meio. As quantidades de Fe octaedral permanecem constantes nas camadas de ilita e esmectita, mas caem muito nas camadas dominadas por caulinita, ficando quase nulas, em comparação com as solo Salino-Sódico da salina do Meio (**Tabela 4**).

Uma parte das ilitas enriquecidas em Fe presentes nesse solo são provavelmente herdadas dos solos mais sódicos e/ou salinos que ocupavam o local anteriormente. Entretanto, a dominância de interestratificações I-S enriquecidas em Fe encontradas pela Modelagem (**Tabela 4**) e a presença de cristais com altas quantidades de sílica amorfa e Fe detectados por STEM-EDS (1- I no Bnc2 e 3 – I-S no Bnc1) (**Tabela 7; Figura 49 e APÊNDICE D**) sugerem

um processo de neoformação de ilitas enriquecidas em Fe também nessa lagoa. A transformação desses minerais também ocorre e fica evidente pela presença tanto dos interestratificados I-S, quanto de interestratificados I-V, já que as ilitas podem se transformar em esmectitas via esses interestratificados e, posteriormente, V-S, tendo, portanto, a formação de vermiculitas como um processo intermediário (Malla, 2002; Meunier, 2005; Galán e Ferrel, 2013; Adelga *et al.*, 2009). Esse processo ocorre de forma semelhante à transformação direta de ilitas em esmectitas via interestratificação descrita no solo Salino-Sódico da salina do Meio, apenas tendo como diferencial uma etapa intermediária de formação de vermiculitas (**Figura 54**).

Apesar de haver a predominância de solos ainda alcalinos (Solonetz), que dificultam a formação de caulinitas, a lagoa do Carandazal já apresenta águas com pH e CE bem menores do que a lagoa salina (do Meio). Por estar em uma região de vazantes, propicia a entrada atípica de águas ácidas das inundações e a consequente formação de caulinitas na argila fina, provavelmente nos períodos de cheias, quando as águas ficam mais diluídas. Isso é evidenciado pela existência de fases K-I e K-S, com predomínio de camadas de caulinita, sugerindo a transformação de camadas 2:1 (ilitas e esmectitas) em 1:1 (caulinitas), decorrente de uma mudança progressiva, sem a interrupção completa da estrutura do cristal (**Figura 54**).

As etapas dessa transformação incluem a inversão de tetraedros, remoção de cátions das entrecamadas (K^+ , Mg^{2+}), fixação de prótons no oxigênio apical dos locais octaédricos restantes, colapso parcial para um espaçamento $d \sim 0,7$ nm, diminuição da carga total da camada por substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+}/Fe na folha octaédrica e de Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica (Dudek *et al.*, 2006; Ryan e Huertas, 2009, 2013). A entrada atípica de águas ácidas das inundações, além de propiciar a formação de caulinitas, provavelmente também traz caulinitas herdadas da Formação Pantanal (**Figura 55**), tendo como evidência maiores quantidades de caulinitas puras na argila grossa, com alto ordenamento estrutural (N max de 68 a 71) (**Tabela 5**).

Nas amostras do **Solod da lagoa salobra do Banhado**, onde a solodização está instalada em grau avançado, a fração de argila grossa e fina são formadas principalmente por camadas de ilita, com quantidades entre 38% e 45% e 37 e 41%, respectivamente (**Figuras 46 e 47**). As ilitas estão principalmente em interestratificações K-I (**Tabela 4**). O teor de Fe octaedral nas camadas de ilita é muito parecido com o das amostras do solo Salino-Sódico da lagoa salina do Meio (**Tabelas 4 e 5**). As quantidades de ilitas são bem menores que nas outras lagoas e isso está fortemente relacionado com a dinâmica geoquímica da lagoa e com a evolução dos solos

afetados por sais. As ilitas enriquecidas em Fe presentes nesse solo são provavelmente herdadas dos solos mais sódicos e/ou salinos que ocupavam o local anteriormente. Entretanto, como ocorrem majoritariamente em interestratificações com outros minerais (K-I e I-S), elas provavelmente continuam sofrendo transformações, já que as condições criadas pela solodização são incompatíveis com a formação e manutenção de ilitas principalmente em fases puras (Weaver, 1989; Galán e Ferrel, 2013) (**Figura 54**).

Na fração de argila fina as camadas de esmectita ocorrem em proporções de 31 a 37% (**Figura 46**), principalmente em interestratificações I-S, com o teor de Fe octaedral mais alto em relação às outras lagoas (**Tabela 4**). Essas esmectitas enriquecidas em Fe são formadas provavelmente via interestratificação I-S a partir das ilitas enriquecidas em Fe, como ocorre no solo Salino-Sódico da salina do Meio e no Solonetz do Carandazal. A presença de 28% de camadas de esmectita, em interestratificado I-S, e a presença de 54% de camadas de vermiculita, em interestratificado I-V no horizonte Bnc2 da fração de argila grossa dessa lagoa evidenciam que as esmectitas podem ser formadas tanto via interestratificação I-S, como via interestratificação I-V e, posteriormente, V-S, como ocorre no Solonetz do Carandazal (**Figura 54**).

As proporções de camadas de caulinita são semelhantes nas duas frações, variando de 21 a 31% na argila fina e de 30 a 34% na argila grossa (**Figuras 46 e 47**). As caulinitas puras (argila fina e grossa) possuem um ordenamento estrutural alto em relação aos outros argilominerais, principalmente nessas amostras, já que os números máximos de camadas por domínio coerente no eixo Z (N max) variam de 45 a 62 (**Tabelas 4 e 5**). Isso também é evidenciado por uma melhor definição dos picos 060 de caulinitas nessas amostras (**Figura 48**) e pela presença de cristais com fórmula de caulinita (K) próxima do ideal, como o cristal de número 10 $[(Al_{1,9}Fe_{0,1}^{3+})(Si_{2,0}O_5)(OH)_4]$ (**Tabela 7 e Figura 53**).

Essas características indicam um ambiente muito propício para a formação de caulinitas, principalmente nos horizontes Bc e Bnc2, que possuem pH mais baixo, baixa quantidade de K^+ solúvel e condições melhores de drenagem nos períodos de cheias do Pantanal (Velde, 1995; Bohn *et al.*, 2001; Gardi e Angelini, 2014). O teor de Fe octaedral nas camadas de caulinita mais alto do que nas outras lagoas, principalmente na argila grossa, sugere também uma grande quantidade de caulinitas herdadas da Formação Pantanal, sendo trazidas pelas águas ácidas das inundações que invadem essa lagoa de forma mais intensa que as outras lagoas, por estar

inserida em uma região de vazantes mais desenvolvida e que, portanto, propicia mais passagem de água das inundações sazonais (**Figuras 54 e 55**).

O **Solonetz-Solodizado da lagoa salobra da Cerca**, no qual começa a atuar a solodização, apresentou algumas peculiaridades na formação e na manutenção dos argilominerais, mesmo apresentando características químicas e morfológicas intermediárias entre as lagoas do Carandazal e Banhado, seguindo a evolução dos solos afetados por sais. A fração de argila fina é também formada principalmente por camadas de ilita (65 a 78%) (**Figura 46**), com predominância de interestratificações I-S, porém em menores quantidades do que na lagoa salina do Meio (**Tabela 4**). As quantidades de Fe octaedral permanecem constantes nas camadas de ilitas, em comparação com as outras lagoas. Foram encontrados cristais de quatro tipos (K, K-S, K-I e I-S) pela técnica de STEM-EDS, representando bem os interestratificados encontrados pela Modelagem (**Tabelas 4 e 7; Figuras de 50 e 51 e APÊNDICE D**).

Era esperado que nessa lagoa as quantidades de ilitas fossem menores do que no Solonetz do Carandazal, porém os dados mostram uma maior quantidade, já que no Solonetz do Carandazal há de 47 a 68% de camadas dominadas por ilitas (**Figura 46**). As ilitas enriquecidas em Fe presentes nesse solo também são provavelmente herdadas dos solos mais sódicos e/ou salinos que ocupavam o local anteriormente, ocorrendo majoritariamente em interestratificações com outros minerais (I-S e K-I), assim como no Solod do Banhado, já que as condições criadas pela solodização são incompatíveis com a formação e manutenção de ilitas, principalmente em fases puras (Weaver, 1989; Galán e Ferrel, 2013) (**Figura 54**).

Nessas amostras as camadas com predominância de caulinita passam a ocorrer em maiores quantidades do que as camadas com predominância de esmectita nos interestratificados e o cálculo das camadas totais evidencia isso também, já que as quantidades totais de caulinitas variam de 15 a 28% e as de esmectitas variam de 2 a 7% (**Figura 46**). O teor de Fe octaedral nas camadas de caulinita é quase nulo, muito parecido com o que é encontrado no Solonetz do Carandazal, e o teor de Fe nas camadas de esmectita decresce bastante em relação às lagoas onde a solonização predomina (salina do Meio e Carandazal) (**Tabela 4**).

Apesar de haver caulinitas herdadas (**Figura 55**) e processos de transformação mineral de ilitas em esmectitas via interestratificações I-S, I-V e V-S e de ilitas e esmectitas em caulinitas via interestratificações K-I e K-S (**Figura 54**), como ocorre no Solonetz do Carandazal, também era esperado que a quantidade de esmectitas fosse maior, já que a

solodização inicial propicia de forma mais intensa a formação de esmectitas via interestratificação a partir de ilitas, segundo Galán e Ferrel (2013).

A lagoa da Cerca não está em uma mesma região de vazantes como as lagoas salobras do Carandazal e Banhado, mas mantém conexões com grandes zonas de inundação e isso permite a entrada sazonal de águas ácidas, diluindo as soluções do solo. Essa entrada de água não é linear como ocorre nas vazantes e, por isso, os processos de lixiviação não são tão pronunciados, havendo a ocorrência de solos Sódicos degradados em superfície (Solonetz-Solodizados), mas não em profundidade (Solods) (Furquim *et al.*, 2017). Por conta da entrada de água doce de forma não linear, provavelmente há a inibição de algumas transformações minerais, principalmente a transformação de ilitas em esmectitas, uma vez que a lixiviação é menos proeminente neste ambiente, propiciando mais a presença de ilitas e caulinitas do que esmectitas.

5.2. Evidências químicas da gênese de minerais nos solos afetados por sais

As mudanças estruturais descritas acima são corroboradas pela caracterização química das amostras por ICP-OES (**Tabela 6**). Na **Figura 56** os valores de K_2O estão correlacionados de forma positiva com as camadas totais de ilita, principalmente pelas maiores quantidades no solo Salino-Sódico da salina do Meio, pois o K^+ faz parte da estrutura das ilitas, na região das entrecamadas, propiciando a não expansão desse mineral (Brigatti, Galán e Theng, 2006). A perda desse K^+ decorrente dos processos atuantes nessas lagoas faz com que os minerais interestratificados de ilita enriquecidos em Fe transformem-se em minerais interestratificados de caulinita e esmectita nos solos do entorno das lagoas salobras, principalmente no Solod do Banhado, onde a solodização já é mais avançada (Andrade *et al.*, 2020).

Na **Figura 57** há um gráfico ternário com valores normalizados de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O da análise química elementar por ICP-OES (**Tabela 6**), que mostra claramente a maior quantidade de K_2O por conta da maior presença de ilitas no solo Salino-Sódico da salina do Meio (em vermelho). As outras amostras (em azul) são do Solonetz do Carandazal e do Solod do Banhado e mostram uma maior quantidade de Fe_2O_3 e Al_2O_3 em relação ao K_2O . A seta indica a direção da transformação química, que acompanha a ordem de evolução dos solos afetados por sais e indica o aumento de interestratificações dominadas por camadas de caulinita e esmectita (Andrade *et al.*, 2020).

Figura 56 – Gráfico de correlação entre % de camadas totais de ilita e % de K₂O (ICP-OES)

Legenda: 1 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P4 – 80-100 cm); 2 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P5 – 90-95 cm); 3 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 60-77 cm); 4 – Carandazal (Horizonte Bnc1 – P4 – 77-98 cm); 5 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 98-132 cm); 6 – Banhado (Horizonte Bc – P3 – 130-185 cm); 7 – Banhado (Horizonte Bnc2 – P3 – 185-291 cm) e R² – coeficiente de determinação (quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste). Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 57 – Gráfico ternário com valores normalizados de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O (ICP-OES)

Legenda: 1 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P4 – 80-100 cm); 2 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P5 – 90-95 cm); 3 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 60-77 cm); 4 – Carandazal (Horizonte Bnc1 – P4 – 77-98 cm); 5 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 98-132 cm); 6 – Banhado (Horizonte Bc – P3 – 130-185 cm) e 7 – Banhado (Horizonte Bnc2 – P3 – 185-291 cm). Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Os mapeamentos feitos pela técnica de STEM-EDS mostram claramente o K^+ bem distribuído no cristal de ilita (I) do Solonetz do Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 - 60-77 cm) (**Figura 49**) devido à alta carga da camada (-0,6 apuf/22) (**Tabela 7**). Essa distribuição mais uniforme ocorre também no cristal de I-S do Solonetz do Carandazal (Horizonte Bnc1 – P4 - 77-98 cm) (**APÊNDICE D**), mas nos outros cristais (K-S e I-S) das amostras restantes (**Figuras 51 e 52 e APÊNDICE D**), a distribuição é bem mais aleatória, com concentrações em alguns pontos onde provavelmente a carga da camada permanece alta. Esse padrão de distribuição evidencia que o K^+ é rapidamente esgotado dos espaços entrecamadas quando as camadas de ilita sofrem alteração, com redução da carga da camada.

Na **Figura 58** há um gráfico ternário com valores normalizados de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O da caracterização por STEM-EDS (**Tabela 7**), no qual é possível observar a diminuição progressiva do K^+ e Fe^{3+} , sendo que o cristal de ilita (em roxo) aparece isolado dos outros cristais com predominância de camadas de ilita (em laranja), com predominância de camadas de esmectita (em verde) e com predominância de camadas de caulinita (em azul). A seta indica a mudança química progressiva de uma composição íltica para composições caulíníticas e evidencia a transformação das ilitas enriquecidas em Fe em esmectitas via interestratificação I-S e, posteriormente, em caulinitas via interestratificação K-S. Esse processo já começa a ocorrer na lagoa salobra do Carandazal e ocorre também nas outras lagoas salobras. (Andrade *et al.*, 2020).

Figura 58 – Gráfico ternário com valores normalizados de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O (STEM-EDS)

Legenda: Minerais em vermelho indicam predominância na fase; a seta indica a mudança química progressiva de uma composição íltica para composições caulíníticas; 1 e 2 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 60-77 cm); 3 e 4 – Carandazal (Horizonte Bnc1 – P4 – 77-98 cm); 5 a 8 – Cerca (Horizonte Bnc1 – P4 – 110-125 cm) e 9 e 10 – Banhado (Horizonte Bnc2 – P3 – 185-291cm). Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Analisando-se a dinâmica do Mg^{2+} nessas amostras, percebe-se que os valores de MgO (ICP-OES) (**Tabela 6**) estão correlacionados de forma positiva com as camadas totais de ilita (**Figura 59**), sendo que os maiores valores de MgO são encontrados no solo Salino-Sódico da salina do Meio, correspondendo às ilitas-férricas e/ou glauconitas encontradas nesses solos, pois esses minerais apresentam Mg^{2+} no octaedro, juntamente com o Fe (Furquim *et al.*, 2010b; Huggett e Cuadros, 2010; Andrade *et al.*, 2020). Ao correlacionar as camadas totais de ilita com a relação Al_2O_3/MgO (**Figura 60**), há uma correlação negativa, que indica a relação entre aluminização e a diminuição das camadas de ilita nas amostras. Os valores de MgO estão negativamente correlacionados com as camadas totais de caulinita (**Figura 61**), indicando que a transformação de camadas 2:1 em caulinitas, principalmente nos solos do entorno das lagoas salobras, ocorre com perda de Mg^{2+} (Dudek *et al.*, 2006; Ryan e Huertas 2009; Andrade *et al.*, 2020).

Figura 59 – Gráfico de correlação entre % de camadas totais de ilita e % de MgO (ICP-OES)

Legenda: 1 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P4 – 80-100 cm); 2 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P5 – 90-95 cm); 3 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 60-77 cm); 4 – Carandazal (Horizonte Bnc1 – P4 – 77-98 cm); 5 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 98-132 cm); 6 – Banhado (Horizonte Bc – P3 – 130-185 cm); 7 – Banhado (Horizonte Bnc2 – P3 – 185-291 cm) e R^2 – coeficiente de determinação (quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste). Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 60 – Gráfico de correlação entre % de camadas totais de ilita e % de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (ICP-OES)

Legenda: 1 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P4 – 80-100 cm); 2 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P5 – 90-95 cm); 3 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 60-77 cm); 4 – Carandazal (Horizonte Bnc1 – P4 – 77-98 cm); 5 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 98-132 cm); 6 – Banhado (Horizonte Bc – P3 – 130-185 cm); 7 – Banhado (Horizonte Bnc2 – P3 – 185-291 cm) e R^2 – coeficiente de determinação (quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste). Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 61 – Gráfico de correlação entre % de camadas totais de caulinita e % de MgO (ICP-OES)

Legenda: 1 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P4 – 80-100 cm); 2 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P5 – 90-95 cm); 3 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 60-77 cm); 4 – Carandazal (Horizonte Bnc1 – P4 – 77-98 cm); 5 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 98-132 cm); 6 – Banhado (Horizonte Bc – P3 – 130-185 cm); 7 – Banhado (Horizonte Bnc2 – P3 – 185-291 cm) e R^2 – coeficiente de determinação (quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste). Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

No gráfico ternário contendo valores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO (**Figura 62**) da análise química elementar por ICP-OES (**Tabela 6**), a associação do Mg^{2+} com as camadas de ilita também é bastante clara, pois as amostras do solo Salino-Sódico da salina do Meio (em vermelho) também aparecem isoladas do restante das amostras (em azul), indicando substituição isomórfica parcial nos octaedros de Fe por Mg^{2+} no Solo Salino-Sódico da salina do Meio e Al^{3+} e Fe predominando nos octaedros nas outras amostras, por conta da acidificação e lixiviação de íons solúveis (Andrade *et al.*, 2020).

Figura 62 – Gráfico ternário com valores normalizados de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO (ICP-OES)

Legenda: 1 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P4 – 80-100 cm); 2 – Salina do Meio (Horizonte Bnq – P5 – 90-95 cm); 3 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 60-77 cm); 4 – Carandazal (Horizonte Bnc1 – P4 – 77-98 cm); 5 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 98-132 cm); 6 – Banhado (Horizonte Bc – P3 – 130-185 cm) e 7 – Banhado (Horizonte Bnc2 – P3 – 185-291 cm. Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Os mapeamentos feitos pela técnica de STEM-EDS mostram claramente que o Mg^{2+} está melhor distribuído que o Fe nos cristais de K-S (**Figura 52 e APÊNDICE D**) e bem distribuído juntamente com o Fe nos cristais de I-S (**Figura 51 e APÊNDICE D**) e no cristal de I (**Figura 49**), sendo um cátion muito comum nos sítios octaédricos e nas entrecamadas desses cristais (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009; Andrade *et al.*, 2020). Na **Figura 63**, o gráfico ternário com valores normalizados de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO da caracterização por STEM-EDS (**Tabela 7**) mostra uma perda progressiva de Mg^{2+} e principalmente de Fe_2O_3 pela ação das águas ácidas, ocasionando uma depleção de cátions e a formação de caulinitas a partir de camadas 2:1 (Dudek *et al.*, 2006; Ryan e Huertas, 2009).

Figura 63 – Gráfico ternário com valores normalizados de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e MgO (STEM-EDS)

Legenda: Minerais em vermelho indicam predominância na fase; a seta indica a mudança química progressiva de uma composição ílítica para composições caulíníticas; 1 e 2 – Carandazal (Horizonte Bnc2 – P4 – 60-77 cm); 3 e 4 – Carandazal (Horizonte Bnc1 – P4 – 77-98 cm); 5 a 8 – Cerca (Horizonte Bnc1 – P4 – 110-125 cm) e 9 e 10 – Banhado (Horizonte Bnc2 – P3 – 185-291cm). Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Porém, como esse cátion costuma permanecer nas entrecamadas das esmectitas, sua perda é mais gradual que a do K^+ , como pode-se observar no gráfico, mostrando separadamente também o cristal de illita (em roxo) dos cristais com predominância de camadas de illita (em laranja), com predominância de camadas de esmectita (em verde) e com predominância de camadas de caulinita (circulados em azul), sendo que os cristais de K-S com predominância de camadas de caulinita possuem ainda Mg^{2+} residual por conta justamente das camadas de esmectita. A seta indica a mudança química progressiva de uma composição íltica para composições caulíníticas e evidencia a transformação das illitas enriquecidas em Fe em esmectitas via interestratificação I-S e posteriormente em caulinitas via interestratificação K-S (**Figura 63**). Esse processo já começa a ocorrer na lagoa salobra do Carandazal e ocorre também nas outras lagoas salobras (Andrade *et al.*, 2020).

Os argilominerais de camadas 2:1 formados em ambientes como o da lagoa Salina do Meio, geralmente apresentam alto teor de Fe octaedral, porque esses ambientes costumam ser afetados por variações no potencial redox (Furquim *et al.*, 2010b). Os mapeamentos feitos pela técnica de STEM-EDS mostram que o Fe principalmente no cristal de illita (**Figura 49**) está bem densamente distribuído, sendo um cristal muito parecido com as illitas-férricas e/ou glauconitas encontradas por Furquim *et al.* (2010b) nos arredores do solo Salino-Sódico da lagoa salina do Meio.

Nas **Figuras 57 e 62**, relacionadas aos gráficos ternários de dados de ICP-OES, pode-se verificar que as amostras do solo Salino-Sódico da lagoa salina do Meio têm conteúdo de Fe bem distintos das outras amostras, sugerindo que está ocorrendo uma aluminização das camadas octaédricas nos minerais, por conta da acidificação gradual nas lagoas salobras. Esse processo está relacionado principalmente aos cristais com predominância de camadas de caulinitas, como pode-se observar nas **Figuras 58 e 63**, que possuem menor quantidade de Fe. Pode-se, então, supor que ocorre oxidação de Fe^{2+} em Fe^{3+} , reduzindo a carga da camada nos processos de transformação mineral das illitas-férricas e/ou glauconitas que estão presentes nos solos Salino-Sódicos das lagoas salinas. Esses minerais transformam-se, então, em esmectitas e/ou vermiculitas e, posteriormente, transformam-se em caulinitas nos solos Sódicos e Sódicos degradados no entorno das lagoas salobras, à medida que a solodização predomina.

As mudanças geoquímicas e pedológicas progressivas também foram observadas comparando os horizontes Bnc1, Bnc2 e Bc, presentes nas lagoas salobras, que representam diferentes estágios de transformação em relação ao Bnq do solo Salino-Sódico da lagoa salina

do Meio, de acordo com Furquim *et al.* (2017). O horizonte Bnc1 presente nos Solonetz e Solonetz-Solodizado das lagoas salobras do Carandazal e Cerca, respectivamente, apresentou as maiores quantidades de ilitas, corroborando com as maiores semelhanças morfológicas e químicas com o Bnq do solo Salino-Sódico da salina do Meio, como cores verdes fortes (matiz 5Y) e pH e PST altos. O horizonte Bnc2 apresenta quantidades intermediárias de ilitas, o que também corrobora com suas características morfológicas e químicas intermediárias em relação ao Bnq do solo Salino-Sódico da salina do Meio, apresentando cores esverdeadas (mas em matiz 2,5Y, portanto mais amarelado) e pH e PST moderados. Por outro lado, o horizonte Bc apresenta as menores quantidades de camadas de ilitas e as maiores quantidades de camadas de esmectitas no Solod do Banhado, corroborando com suas menores semelhanças morfológicas e químicas com o Bnq, como cores acastanhadas (matiz 10YR) e pH e PST baixos.

6. CONCLUSÕES

Os resultados indicam que a transformação dos solos Salino-Sódicos das lagoas salinas em solos Sódicos (Solonetz) e Sódicos degradados em superfície (Solonetz-Solodizado) e em todo o perfil (Solod) nas lagoas do Carandazal, Cerca e Banhado, respectivamente, estudadas por Furquim *et al.* (2017), são claramente acompanhadas por gradativas transformações mineralógicas, principalmente na fração de argila fina. Nos solos Salino-Sódicos afetados pela solonização, há principalmente interestratificados dominados por ilitas enriquecidas em Fe. Conforme há substituição desses processos por solodização nos solos Sódicos e Sódicos degradados das lagoas salobras, especialmente no Solod, as quantidades de ilita diminuem, dando lugar a outros minerais, especialmente às esmectitas e caulinitas nos solos dos arredores das lagoas salobras.

Nesse contexto, as ilitas interestratificadas enriquecidas em Fe, inicialmente neoformadas nos solos Salino-Sódicos das lagoas salinas (Furquim *et al.*, 2010a, Furquim *et al.*, 2010b), parecem permanecer apenas transitoriamente nos outros solos, começando a se transformar nos Solonetz e atingindo as maiores transformações no Solods, já que as condições ambientais propícias para sua formação e manutenção são incompatíveis às condições geoquímicas criadas pela solodização. As camadas de ilita são parcialmente substituídas pelas camadas de esmectita e caulinita nos solos Sódicos e Sódicos degradados em superfície que sofrem solonização e solodização (Carandazal e Cerca), havendo ocorrência de mais fases de caulinita pura, de ilita-vermiculita (I-V), caulinita-ilita (K-I), ilita-esmectita (I-S) e caulinita-esmectita (K-S). No Solod, associado ao sistema mais acidificado correspondendo a um solo

Sódico degradado em todo perfil, onde ocorre a solodização de forma mais intensa, as porcentagens de ilitas são as mais baixas das amostras estudadas, sendo substituídas pelas camadas de esmectita e caulinita, principalmente pela maior ocorrência das fases de caulinita pura (K), caulinita-esmectita (K-S) e ilita-esmectita (I-S).

As caulinitas puras ou quase puras encontradas, principalmente na fração de argila grossa, são um forte indício de herança dos sedimentos da Formação Pantanal, sendo evidenciado pelo alto ordenamento estrutural desses minerais. Na fração de argila fina a formação de caulinitas começa a ocorrer quando as soluções dos solos ficam mais ácidas decorrente das inundações sazonais em cada lagoa, já começando a ocorrer nos ambientes mediantemente salinizados, como é o caso das lagoas salobras do Carandazal e Cerca. No Solod do Banhado, onde a solodização já é mais avançada, a formação de caulinitas é ainda mais propícia. Há, provavelmente, também caulinitas herdadas, e principalmente ilitas herdadas dos solos anteriores, já que não é um ambiente propício para sua formação e manutenção.

Cabe destacar, entretanto, que o Solonetz-Solodizado estudado, na lagoa da Cerca, apresenta quantidades mais elevadas de ilita do que o esperado, que seria entre os teores do Solonetz e do Solod. Representa, portanto, uma exceção à evolução progressiva dos minerais nos solos afetados por sais encontrada na sequência: solo Salino-Sódico (salina do Meio), Solonetz (Carandazal) e Solod (Banhado). Isso é explicado pelo fato das lagoas do Carandazal e do Banhado estarem sofrendo uma transformação geomorfológica com a instalação de vazantes, permitindo uma lixiviação linear principalmente no fundo do vale e, conseqüentemente, uma evolução mineralógica sequencial, das margens das lagoas mais salobras para as menos salobras. Na lagoa da Cerca, entretanto, a entrada de água doce não se faz linearmente, em forma de vazante (Furquim *et al.*, 2017), o que provavelmente inibe a transformação mineral, uma vez que a lixiviação é menos proeminente neste ambiente. Portanto, apesar de uma sequência bem clara de transformações minerais ter sido reconhecida na maioria dos solos afetados por sais estudados, em total conformidade com a evolução geoquímica das águas, as características no relevo de cada lagoa, a proximidade com vazantes mais ativas e o regime regular ou irregular de inundações precisam ser considerados nas transformações mineralógicas desses solos.

A variedade de composições estruturais e químicas observadas nas amostras sugere que a transformação de um mineral de argila em outro ocorre sem dissolução completa seguida por uma reação progressiva de camadas mistas. Isso explica a existência de vários interestratificados detectados pela Modelagem dos padrões orientados de DRX e pela técnica

de STEM-EDS, que tendem a seguir uma evolução progressiva química e pedológica dos solos afetados por sais, sob os processos de solonização e solodização. As transformações mineralógicas nos solos submetidos aos processos de solonização e solodização era um tema até então desconhecido e esse trabalho procurou evidenciar como as assembleias mineralógicas se formam ao passo que a acidificação e a lixiviação de íons solúveis ficam mais intensas nos solos afetados por sais.

REFERÊNCIAS

- Adelga, L.; Cuadros, J.; Laurora, A.; Rossi, A. Weathering of phlogopite to beidellite in a karstic environment. **American Journal of Science**, 309:689-710, 2009.
- Albers, A. P. F.; Melchiades, F. G.; Machado, R.; Baldo, J. B., & Boschi, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 305, p. 34-37. 2002.
- Almeida, I. R. de; Sígolo, J. B.; Fernandes, E.; Queiroz Neto, J. P.; Barbiero, L.; Sakamoto, A.Y. Proposta de Classificação e Gênese das Lagoas da Baixa Nhecolândia – MS com Base em Sensoriamento Remoto. **Revista Brasileira de Geociências**, 33:83-9, 2003.
- Anderson, J. U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. **Clays and Clay Minerals**, 10, 380-388, 1963.
- Andrade, G. R. P. **Gênese de argilominerais em solos de manguezais brasileiros**. Tese de Doutorado. ESALQ-USP. 177 p, 2015.
- Andrade, G.R.P.; Azevedo, A.C.; Cuadros, J.; Furquim, S.A.C.; Souza Junior, V.S.; Kiyohara, P.K.; Vidal-Torrado, P. Transformation of kaolinite into smectite and Fe-illite in Brazilian mangrove soils. **Soil Science Society of America Journal**. 78:655-672, 2014 (a).
- Andrade, G. R. P.; Cuadros, J.; Partiti, C. M.; Cohen, R.; Vidal-Torrado, P. Sequential mineral transformation from kaolinite to Fe-illite in two Brazilian mangrove soils. **Geoderma** 309, 84–99. 2018.
- Andrade, G. R. P.; Furquim, S. A. C; Vidoca, T. T.; Brito, A. C.; Camargo, G. R.; Souza, G. C. Transformation of clay minerals in salt-affected soils, Pantanal wetland, Brazil. **Geoderma**, [S. l.], v. 371, p. 114380, 2020.
- Andrade, S.; Ulbrich, H. H.; de Barros Gomes, C; Martins, L. **Methodology for the Determination of Trace and Minor Elements in Minerals and Fused Rock Glasses with Laser Ablation Associated with Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-Q-ICPMS)**. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5,701-721. 2014 (b).
- Assine, M. L. **Sedimentação na Bacia do Pantanal Mato-Grossense, Centro-Oeste do Brasil**. Tese (Livre-Docência). UNESP, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro, p. 106. 2003.
- Assine, M. L. River avulsions on the Taquari megafan, Pantanal wetland, Brazil. **Geomorphology** 70, 357–371. 2005.
- Assine, M.L. Brazilian Pantanal: a large Pristine tropical wetland. In: Vieira B, Salgado A, Santos L, editors. **Landscapes and landforms of Brazil**. Dordrecht: Springer Netherlands; p. 135–146. 2015.

- Assine, M. L.; Macedo, H. A.; Stevaux, J. C.; Bergier, I.; Padovani, C. R.; Silva, A. Avulsive rivers in the hydrology of the Pantanal wetland. In: Bergier, I., Assine, M. L. (Eds.), **Dynamics of the Pantanal Wetland in South America**. Springer International, Cham, Switzerland, pp. 83–110. 2015 (a).
- Assine, M. L.; Merino, E. R.; Pupim, F. N.; Azevedo Macedo, H.; Santos, M. G. M. The Quaternary alluvial systems tract of the Pantanal Basin, Brazil. **Brazilian Journal of Geology** 45, 475–489. 2015 (b).
- Assine, M. L.; Merino, E. R.; Pupim, F. N.; Warren, L. V.; Guerreiro, R. L.; McGlue, M. M. Geology and geomorphology of the Pantanal Basin. In: Bergier, I., Assine, M. L. (Eds.), **Dynamics of the Pantanal Wetland in South America**. Springer International, Cham, Switzerland, pp. 23–50. 2015 (c).
- Assine M. L.; Soares P. C. Quaternary of the Pantanal, west-central Brazil. **Quaternary International**, 114:23-34. 2004.
- Atkins, P.; de Paula, J. **Physical Chemistry**, 5th edition. Oxford University Press, Oxford, p. 600. 2009.
- Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**, Porto Alegre: Bookman, 2001.
- Aoudjit, H.; Elsass, F.; Righi, D.; Robert, M. Mica weathering in acidic soils by analytical electron microscopy. **Clay Minerals** 31, 319–332. 1996.
- Aoudjit, H.; Robert, M.; Elsass, F.; Curmi, P. Detailed study of smectite genesis in granitic saprolites by analytical electron microscopy. **Clay Minerals** 30, 135–148. 1995.
- Bailey, S. W. Structures of layer silicates. In:____Brindley, G. W; Brown, G. (ed.). **Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification**. Mineralogical Society, London, UK. p.1-123. 1980
- Bailey, S. W. Nomenclature for regular interstratification. **American Mineralogist** 67, 394–398. 1982.
- Balbino, M. A. **Gênese de solos afetados por sais no entorno de uma lagoa salobra no Pantanal da Nhecolândia, Mato Grosso do Sul**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo (USP), 148 p. 2017.
- Banfield, J. F.; Bailey, S. W. Formation of regularly interstratified serpentine-chlorite minerals by inversion in long-period serpentine polytypes. **American Mineralogist** 81, 79–91. 1996.
- Barbiéro, L.; Furian, S.; Queiroz Neto, J. P.; Ciornei, G.; Sakamoto, A. Y.; Capellari, B.; Fernandes, E.; Valles, V. Geochemistry of water and ground water in the Nhecolândia, Pantanal of Mato Grosso, Brazil: variability and associated processes. **Wetlands** 22, 528–540. 2002.
- Bergaya, F.; Lagaly G. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In:____Bergaya, F., Theng, B. K. G ; Lagaly, G. **Handbook of Clay Science**. Vol 1. Amsterdam: Elsevier, p. 1-18, 2006.

- Bohn, H. L.; McNeal, B. L.; O'Connor, G.A. **Soil Chemistry**. John Wiley and Sons, 3rd edition, New York, 2001. 322 p.
- Borchardt, G. Smectites. In:____Dixon, J.B.; Weed, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2nd edition. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 675-727. 1989.
- Boulet, R. Análise Estrutural da Cobertura Pedológica e Cartográfica. In:____**Anais XX Congresso Brasileiro de ciência do Solo**. Campinas: SBSC, v. 21, 1988. p. 79-90.
- Braggs, B.; Fornasiero, D.; Ralston, J.; Smart, R. St. The effect of surface modification by an organosilane on the electrochemical properties of kaolinite. **Clays Clay Miner.** 42:123-136, 1994.
- Brigatti, M. F.; Galán, E.; Theng, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In:____Bergaya, F., Theng, B. K. G ; Lagaly, G. **Handbook of Clay Science**. Vol 1. Amsterdam: Elsevier, p. 1-18, 2006.
- Brigatti, M. F.; Guggenheim, S. Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models. In:____Mottana, A., Sassi, F. P., Thompson, J. B., Guggenheim, S. (Eds.), **Micas: Crystal Chemistry and Metamorphic Petrology. Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, vol. 46. Mineralogical Society of America, Washington, DC, pg. 1–97. 2002.
- Brindley, G. W. Order-Disorder in Clay Mineral Structures, Chapter2. In:____Brindley G.W. and Brown, G. **Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray Identification**. London: Mineralogical Society, p.125 - 195. 1984.
- Brown, B. E.; Bailey, S. W. The structure of maximum microcline. **Acta Crystallographica**, 17:1391-1400. 1964
- Brown, G.; Brindley, G. W. X-ray diffraction procedures for clay minerals identification. In:____Brindley G. W., Brown G. (Ed) **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, pp 205-359, 1980.
- Buehler, H. A.; Weissmann, G. S.; Scuderi, L. A.; Hartley, A. J. Spatial and temporal evolution of an avulsion on the Taquari river distributive fluvial system from satellite image analysis. **Journal of Sedimentary Research**, 81:630-640. 2011.
- Camargo, M. N.; Klamt, E.; Kauffman, J. H. **Classificação de solos usada em levantamentos pedológicos no Brasil**. Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 12, n. 1, p. 11-33, 1987.
- Carvalho, N. Hidrologia da Bacia do Alto Paraguai. Pp. 43-49 In:____**Anais do 1º Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal**, 27/11 a 04/12/1984, Corumbá (MS). 1986.
- Chang, F. C.; Skipper, N. T.; Sposito, G. Monte Carlo and molecular dynamics simulations of electrical double-layer structure in potassium-montmorillonite hydrates. **Langmuir** 14, 1201–1207. 1998.
- Charnay, C.; Lagerge, S.; Partyka, S. Assessment of the surface heterogeneity of talc materials. **Journal of Colloid and Interface Science** 233, 250–258. 2001.

- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S.; Santos, H. S. **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades**. Quím. Nova, vol.30, n.1, p. 146-152. 2007.
- Churchman, G. J.; Skjemstad, J. O.; Oades, O. M. Influence of clay minerals and organic matter on effects of sodicity on soils. **Australian Journal of Soil Science**, 31:779-800, 1993.
- Cunha, N. G. **Considerações sobre os solos da sub-região da Nhecolândia, Pantanal Mato-Grossense**. Circular Técnica Embrapa, 1:1-45, 1980.
- Deocampo, D. M.; Cuadros, J.; Wing-Dudek, T.; Olives, J.; Amouric, M. Saline lake diagenesis as revealed by coupled mineralogy and geochemistry multiple ultrafine clay phases: Pliocene Olduvai Gorge, Tanzania. **American Journal of Science**, 309:834-868, 2009.
- Dixon, J. B. Kaolin and Serpentine Group Minerals. In:____Dixon, J. B.; Weed, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2nd edition. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 467-525. 1989.
- Douglas, L. A. Vermiculites. In:____Dixon, J. B.; Weed, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2nd edition. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 635-674. 1989.
- Drits, V. A. Mixed layer minerals. In:____Merlino, S. (Ed.), **Modular Aspects of Minerals, EMU Notes in Mineralogy**, vol. 1. Eötvös University Press, Budapest, pg. 153–190. 1997.
- Drits, V. A.; Tchoubar, C. **X-ray diffraction by disordered lamellar structures**. Theory and application to microdivided silicates and carbons. Springer, Berlin. 1990.
- Dudek, T.; Cuadros, J.; Fiore S. Interstratified kaolinite-smectite: nature of the layers and mechanism of smectite kaolinization. **American Mineralogist**, 91:159-170, 2006.
- 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**, 214:184-196, 2014.
- Embrapa. **Manual de métodos de análise de solos**. (Embrapa – CNPS. Documentos, 1). Rio de Janeiro, p. 211. 1997.
- Embrapa. **Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS)**. 5^a. ed. Brasília: Embrapa, 2018. 590 p.
- Epstein, L. M.; Rosenberg, J. **Química Geral**, (Coleção Schaum), Porto Alegre: Bookman, 2003.
- Fanning, D. S.; Fanning, M. C. B. **Soil, morphology, genesis, and classification**. John Wiley & Sons, New York, 395 p, 1989.
- Fanning, D. S.; Keramidas, V. Z.; El-Desoky, M. A. Micas. In:____Dixon, J.B.; Weed, S.B. **Minerals in Soil Environments**. 2nd edition. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 551-634. 1989.

- Fernandes, E. **Caracterização dos Elementos do Meio Físico e da Dinâmica da Nhecolândia (Pantanal Sulmatogrossense)**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Letras Ciências Humanas da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 130. 2000.
- Fernandes, E. **Organização Espacial dos Componentes da Paisagem da Baixa Nhecolândia – Pantanal de Mato Grosso do Sul**. Tese de Doutorado. Departamento de Geografia, Universidade de São Paulo. 2007.
- Fontana, A. C. **A cobertura pedológica e suas relações com a gênese das depressões no terraço Taquarussu, MS, Brasil**. Dissertação (Mestrado). UEM. Maringá. 2009.
- Freitas, J. G.; Furquim, S. A. C.; Aravena, R.; Cardoso, E. L. Interaction between lakes' surface water and groundwater in the Pantanal wetland, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, [S. l.], v. 78, n. 5, p. 139, 2019.
- FRCR. **Production of X-Rays**. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/frcrphysicsnotes/production-of-x-rays>>. Acesso em: 18 de julho de 2020.
- Funasa. Noções de topografia e numeração predial. In: ____ **Funasa: Manual de saneamento**. 3ª. ed. Brasília: Funasa, 2004. p. 372-373.
- Furquim, S. A. C. **Formação de Carbonatos e Argilominerais em Solos Sódicos do Pantanal Sul-Mato-Grossense**. Tese de Doutorado. Departamento de Geografia, Universidade de São Paulo. 2007.
- Furquim, S. A. C.; Barbiero, L.; Graham, R. C.; Queiroz Neto, J. P.; Dias Ferreira, R.; Furian, S. Neoformation of micas in soils surrounding an alkaline-saline lake of Pantanal wetland, Brazil. **Geoderma**, 158:331-342, 2010 (b).
- Furquim, S. A. C.; Graham, R. C.; Barbiero, L.; Queiroz Neto, J. P.; Vidal-Torrado, P. Soil mineral genesis and distribution in a saline lake landscape of the Pantanal wetland, Brazil. **Geoderma**, 154:518–528. 2010 (a).
- Furquim, S. A. C.; Graham, R.; Barbiéro, L.; Queiroz Neto, J. P.; Vallès, V. Mineralogy and genesis of smectites in an alkaline-saline environment of Pantanal wetland, Brazil. **Clays and Clay Minerals**, 56:580-596, 2008.
- Furquim, S. A. C.; Santos, M. A.; Vidoca, T.T.; Balbino, M. A.; Cardoso, E. L. Salt-affected soils evolution and fluvial dynamics in the Pantanal wetland, Brazil. **Geoderma** (Amsterdam), v.286, p.139 - 152, 2017.
- Gardi, C.; Angelini, M.; Barceló, S.; Comerma, J.; Gaistardo, C.; Encina Rojas, A.; Krasilnikov, P.; Mendonça Santos Brefin, M. L.; Montanarella, L.; Muniz Ugarte, O.; Schad, P.; Vara Rodriguez; M. I.; Vargas, R. (eds.). **Atlas de Suelos de America Latina y el Caribe**, Comisión Europea- Oficina de Publicaciones de la Unión Europea, L-2995 Luxembourg, 2014. 176 p.
- Galán, E. Genesis of Clay Minerals. In: ____Bergaya, F., Theng, B. K. G; Lagaly, G. **Handbook of Clay Science**. Vol 1. Amsterdam: Elsevier, p. 1129-1162, 2006.

- Galán, E.; Ferrel, R. E. Genesis of Clay Minerals. In:____Bergaya, F., Lagaly, G. **Handbook of Clay Science. Part A: Fundamentals**. 5th Ed. Amsterdam: Elsevier, p. 83-126, 2013.
- Giese, R. F.; van Oss, C. J. The surface thermodynamic properties of silicates and their interactions with biological materials. In:____Guthrie, C. D., Mossman, B. T. (Eds.), **Health Effects of Mineral Dusts. Reviews in Mineralogy**, vol. 28. Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 327–346. 1993.
- Góes, M. A. C.; Luz, A. B.; Possa, M. V. Amostragem. In:____**Tratamento de Minérios**. 4^a. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. 2004. Cap. 2, p. 19-51.
- Greathouse, J.; Sposito, G. Monte-Carlo and molecular dynamics studies of interlayer structure in Li (H₂O)³-smectites. **The Journal of Physical Chemistry B** 120, 2406–2414. 1998.
- Grim, R. E.; Güven, N. **Bentonites, geology, mineralogy, properties and uses**. Elsevier North Holland Inc., New York. 1978.
- Gualtieri, A. F. Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method. **Journal of Applied Crystallography**. 33:267-278. 2000.
- Guggenheim, S.; Adams, J. M.; Bain, D. C.; Bergaya, F.; Brigatti, M. F.; Drits, V. A.; Formoso, M. L. L.; Galán, E.; Kogure, T. e Stanjek, H. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee. **Clay Minerals** 41, 863-877. 2006.
- Harder, H. Illite mineral synthesis at surface temperatures. **Chemical Geology** 14, 241–253. 1974
- Harder, H. Syntheses of glauconite at surface temperatures. **Clays and Clay Minerals** 28, 217–222. 1980
- Hamilton, S. K. Potential effects of a major navigation project (Paraguay-Paraná Hidrovía) on inundation in the Pantanal floodplains. **Regulated Rivers Research & Management** 15:289–299. 1999.
- Hartz, D. O. **Colóides**. Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Nova Hamburgo, 2005.
- Harvey, C. C.; Murray, H. H. Clays an Overview In:____Kogel, Jessica Ezea; Triveti, Nikhil C.; Barker, James M.; Krukawski, Stanley T. **Industrial Minerals E Rocks: Commodities, Markets and uses**. 7ed. Society for Mining Metallurgy an Exploration Inc. 1528 pgs, 2006.
- Hensen, E. J. M.; Smit, B. Why clays swell. **The Journal of Physical Chemistry B** 106, 12664–12667. 2002.
- Herbillon, A. J.; Frankort, R.; Vielvoye, L. An occurrence of interstratified kaolinite-smectite minerals in a red-black soil toposequence. **Clay Minerals**, 16, 195–201. 1981.
- 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 sub-fractions: implications for soils pedogenesis and reactivity. **American Mineralogist**, 97:384-398, 2012.

- Hubert, F.; Caner, L.; Meunier, A.; Lanson B. Advances in the characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. **European Journal of Soil Science**, 60-1093-1105, 2009.
- Huggett, J. M.; Cuadros, J. Glauconite formation in lacustrine/palaeosol sediments, Isle of Wight (Hampshire Basin), UK. **Clay Minerals** 45, 35–49. 2010.
- Jackson, M. L. **Soil Chemical Analysis-Advanced Course**. By author, Madison, 895 pp, 1985.
- Joeckel, R. M.; Clement, B. J. A. Soils, surficial geology and geomicrobiology of saline-sodic wetlands, North Platte River Valley, Nebraska, USA. **Catena**, 61:63-101, 2005.
- Junk, W. J.; Cunha, C. N.; Wantzen, K. M.; Petermann, P.; Strussmann, C.; Marques, M. I.; Adis J. Biodiversity and its conservation in the Pantanal of Mato Grosso, **Brazil**. **Aquat Sci** 68:278-30. 2006.
- Kiesel, M.; Skiba, M.; Skoneczna, M.; Maj-Szeliga, K.; Blachowski, A. Weathering of glauconite in an alkaline environment – a case study from Krakow area, Poland. **Catena** 171, 541–551. 2018.
- Klein, C.; Dutrow, B. **The 23rd edition of the manual of mineral science: (after James D. Dana)** 23 rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 675p, 2008.
- Knauss, K. G.; Copenhaver, S.A. The effect of malonate on the dissolution kinetics of albite, quartz, and microcline as a function of pH at 70 °C. **Applied Geochemistry** 10:17–33. 1995.
- Kohut, C. K.; Warren, C. J. Chlorites. In:____Dixon, J.B.; Schulze, D. G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 531-554. 2002.
- La Iglesia, A.; Van Oosterwyck-Gastuche, M. C. Kaolinite synthesis I. Crystallization conditions at low temperatures and calculation of thermodynamic equilibria. Applications to laboratory and field observations. **Clays and Clay Minerals**, 26, 397–408. 1978.
- Linares, J.; Huertas, F. Kaolinite synthesis at room temperature. **Science** 171, 896–897. 1971.
- Lanson, B.; Beaufort, D.; Berger, G.; Bauer, A.; Cassagnabère, A.; Meunier, A. Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: a review. **Clay Minerals**, 37, 1–22. 2002.
- Lanson, B.; Ferrage, E.; Hubert, F.; Prêt, D.; Mareschal, L.; Turpault, M. P.; Ranger, J. Experimental aluminization of vermiculite interlayers: An X-ray diffraction perspective on crystal chemistry and structural mechanisms. **Geoderma**, 249-250: 28:39, 2015.
- Luna, F. J.; Schuchardt, U. Argilas pilarizadas - Uma introdução. **Quimica Nova**, v. 22, n. 1, p. 104–109, 1999.
- Malla, P. B. Vermiculites. In:____Dixon, J. B.; Schulze, D. G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 501-529. 2002.

- McGlue, M. M.; Guerreiro, R. L.; Bergier, I.; Silva, A.; Pupim, F. N.; Oberc, V.; Assine, M. L. Holocene stratigraphic evolution of saline lakes in Nhecolândia southern Pantanal wetlands (Brazil). **Quaternary Research**, 88 (3), 472–490, 2017.
- Meunier, A. **Clays**. Berlim: Springer-Verlag. 472 p, 2005.
- Michot, L. J.; Villieras, F.; Francois, M.; Yvon, J.; LeDred, R.; Cases, J. M. The structural microscopic hydrophilicity of talc. **Langmuir**, 10, 3765–3773. 1994.
- Monteiro, F. M.; Fonseca, M. M.; Madeira, M. A.; Herbillon, A. J. Driven factors determining the occurrence of sodic soils in dry subhumid Mediterranean areas. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 175:94-100, 2012.
- Moore D. M.; Reynolds R. C. **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nd ed, Oxford University Press, Oxford, 378 p, 1997.
- Murray, H. H. **Applied clay mineralogy**. 6th ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- PANalytical. **Fluorescência de Raio-X**. Material da empresa por Leandro Almeida. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/6495737/LOM3229/Panalytical.XRF.pdf>. Acesso em 25 de fevereiro de 2017.
- Pecharsky, V. K.; Zavalij, P.Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2nd edition. New York: Springer. 751p. 2009.
- Plançon, A.; Drits, V. A. Phase analysis of clays using an expert system and calculation program for X-ray diffraction by two and three-component mixed-layer minerals. **Clays and Clay Minerals**, 48:57-62, 1999.
- Pupim, F. N.; Assine, M. L.; Sawakuchi, A. O. Late Quaternary Cuiabá megafan, Brazilian Pantanal: channel patterns and paleoenvironmental changes. **Quaternary International** 438, 108–125. 2017
- Reid-Soukup, D. A; Ulery. Smectites. In:____ Dixon, J. B.; Schulze, D. G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 467-499. 2002.
- Reynolds, R. C. Jr. **NEWMOD, a Computer Program for the Calculation of the Basal Diffraction Intensities of Mixed-Layered Clay Mineral**: R. C. Reynolds, 8 Brook Rd., Hanover NH, 1985.
- Reynolds, R. C. Jr.; Reynolds, R. C. III. **NEWMOD II, a Computer Program for the Calculation of the Basal Diffraction Intensities of Mixed-Layered Clay Mineral**: R. C. Reynolds, 8 Brook Rd., Hanover NH, 1996.
- Rezende Filho, A. T. **Estudo da Variabilidade e Especialização das Unidades da Paisagem: banhado (baía/vazante), lagoa salina e lagoa salitrada no Pantanal da Nhecolândia, MS**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Aquidauana. 2006.

- Ribeiro, M. R.; Barros, M. F. C.; Freire, M. B. G. S. Formação dos solos halomórficos. In: ____Melo, V. D. F.; Alleoni, L. R. F. **Química e mineralogia do solo – Parte II – Aplicações**. 1ª. ed. Viçosa: SBCS, v. 2, 2009. Cap. 19, p. 450-480.
- Robert, M. The Experimental Transformation of Mica Toward Smectite; Relative Importance of Total Charge and Tetrahedral Substitution. **Clays and Clay Minerals**. 21, 167–174 .1973.
- Roberts, B.; Merriman, R. J.; Pratt, W. The relative influences of strain, lithology and stratigraphical depth on white mica (illite) crystallinity in mudrocks from the district centred on the Corris Slate Belt, Wales: implications for the timing of metamorphism in the Welsh Basin. **Geological Magazine**, 128, 633–645. 1991.
- Rodela, L. G. **Unidades de Vegetação e Pastagens Nativas do Pantanal da Nhecolândia, Mato Grosso do Sul**. Tese (Doutorado). Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 252. 2006.
- Romero, R.; Robert, M.; Elsass, F.; Garcia, C. Evidence by transmission electron microscopy of weathering microsystems in soils developed from crystalline rocks. **Clay Minerals** 27, 21–34. 1992.
- Ryan, P. C.; Huertas, J. The temporal evolution of Fe-smectite to Fe-kaolin via interstratified kaolin-smectite in a moist tropical chronosequence. **Geoderma**, 151:1-15, 2009.
- Ryan, P. C.; Huertas, J. Reaction pathways of clay minerals in tropical soils: Insights from kaolinite-smectite synthesis experiments. **Clays and Clay Minerals**, 61:303-318, 2013.
- Sakamoto, A. Y. **Dinâmica hídrica em uma lagoa salina e seu entorno no Pantanal da Nhecolândia: contribuição ao estudo das relações entre o meio físico e a ocupação, Fazenda São Miguel Firme, MS**. Tese de Doutorado defendida no Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo. 183 p, 1997.
- Santos, M. A. **Caracterização e gênese de solos associados a uma lagoa salobra no Pantanal da Nhecolândia, Mato Grosso do Sul**. Monografia. Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), 58 p. 2016.
- Santos, K. R. S. **Biodiversidade de Algas e Cianobactérias de Três Lagoas (“Salina”, “Salitrada” e “Baía”) do Pantanal da Nhecolândia, MS, Brasil**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente. São Paulo. 2008.
- Santos, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**. Vol1, 2ed. São Paulo: Editora Edgard Bücher Ltda. 408p, 1989.
- Santos, R. D.; Santos, H. G. dos; Ker, J. C.; Anjos, L. H. C. dos; Shimizu, S. H. **Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo**. 7ª. ed. Viçosa: SBSC, 2015.
- Sawhney, B. L. Interstratification in Layer Silicates. In: ____Dixon, J.B.; Weed, S.B. **Minerals in Soil Environments**. 2nd edition. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 789-828. 1989.

- Schoeneberger, P. J.; Wysocki, D.A.; Benham, E.C.; Broderson, W.D. **Field Book for Describing and Sampling Soils**. Version 2.0. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, NE. 2002.
- Schoonheydt, R.A; Johnston, C.T. Surface and interface chemistry of Clay Minerals. In:____Bergaya, F., Theng, B. K. G.; Lagaly, G. **Handbook of Clay Science**. Vol 1. Amsterdam: Elsevier, p. 1-18, 2006.
- Silva, J. S. V. da; Abdon, M.M. Delimitação do Pantanal Brasileiro e suas Sub-regiões. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 33:1703-1711, 1998.
- Silva, M. H. S. D. **Subsídios para a Compreensão dos Processos Pedogenéticos da Lagoa Salitrada: Pantanal da Nhecolândia**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Aquidauana. 2007.
- Silva, M. H. S.; Passos, M. M.; Sakamoto, A. Y. As Lagoas Salitradas do Pantanal da Nhecolândia: um estudo da paisagem baseado no modelo GTP – Geossistema, Território e Paisagem. **Confins [online]**, v. 19, 2013. Disponível em: <<http://confins.revues.org/8614>>. Acesso em: 15 setembro de 2018.
- Silva, C. J.; Wantzen, K. M.; Nunes da Cunha, C.; Machado, F. D. A. Biodiversity in the Pantanal Wetland, Brazil. In: Gopal B, Junk, W. J., Davis, J. A. (eds) **Biodiversity in wetlands: assessment, function and conservation**, vol 2. Backhuys Publishers, Leiden, pp 187–215. 2001.
- Skiba, M.; Maj-Szeliga, K.; Szymansky, W.; Blachowski, A. Weathering of glauconite in soils of temperate climate as exemplified by a Luvisol profile from Góra Pulawska, Poland. **Geoderma** 235–236, 212–226. 2014.
- Souza, C. A.; Lani, J. L.; Sousa, J. B. Origem e Evolução do Pantanal Mato-Grossense. In:____UGB **Anais do VI Simpósio Nacional de Geomorfologia e Regional Conference on Geomorphology**. Goiania: UGB, 2006.
- Sparks, D. L. **Environmental soil chemistry**. Academic Press, Sand Diego, CA. 1995.
- Sposito, G. **The Chemistry of Soils**. 2nd Edition, Oxford University Press, New York. 2008.
- Stumm, W. **Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems**. John Wiley and Sons, New York, 428 pp. 1992.
- Suryanarayana, C.; Norton, M. G. **X-Ray Diffraction: A Practical Approach**. 1st edition. New York: Springer. 273p. 1998.
- Sutton, R.; Sposito, G. Molecular simulation of interlayer structure and dynamics in 12.4 angstrom Cs-smectite hydrates. **Journal of Colloid and Interface Science** 237, 174–184. 2001.
- Swenson, J.; Bergman, R.; Howells, W. Quasielastic neutron scattering of two-dimensional water in a vermiculite clay. **Journal of Chemical Physics** 113, 2873-2879. 2000.

- Środoń, J.; Morgan, D. J.; Eslinger, E. V.; Eberl, D. D.; Karlinger, M. R. Chemistry of illite/smectite and end-member illite. **Clays Clay Miner.** 34:368-378. 1986.
- Teixeira-Neto, É.; Teixeira-Neto, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.
- Theisen, A. A.; Harward, M. E. A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by x-ray diffraction. In:____**Soil Science Society of America Proceedings**, 26, 90-91, 1962.
- Thompson, M. L.; Ukrainczyk, L. Micas. In:____Dixon, J. B.; Schulze, D. G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 431-465. 2002.
- Tilley, R. J. D. **Crystals and Crystal Structures**, Wiley, Chichester, UK, 2006.
- Toby, B. H. R factors in Rietveld analysis: how good is good enough? **Powder Diffraction**, 21(1):67–70. 2006.
- Tunega, D.; Benco, L.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M. H.; Lischka, H. Ab initio molecular dynamics study of adsorption sites on the (0 0 1) surfaces of 1:1 dioctahedral clay minerals. **The Journal of Physical Chemistry B** 106, 11515–11525. 2002.
- USDA. **Soil Survey Field and Laboratory Methods Manual**. Soil Survey Investigations Report No. 51, Version 2.0. R. Burt and Soil Survey Staff (ed.). U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service. 2014.
- USGS. **A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction**. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clay.htm>>. Acesso em: 07 de maio de 2020.
- Van der Pluijm, B. A.; Lee, J. H.; Peacor, D. R. Analytical electron microscopy and the problem of potassium diffusion. **Clays and Clay Minerals**, New York, v.36, 498-504, 1988.
- Velde, B. **Introduction to Clay Minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance**. 1st edition. London: Chapman & Hall. 198p. 1992.
- Velde, B. Origin and Mineralogy of Clays. **Clays and the Environment**. Springer, New York. 1995.
- Velde, B.; Meunier, A. **The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks**. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag. 406 p. 2008.
- Vidoca, T. T. **Análise de parâmetros morfológicos, granulométricos e químicos de solos associados a uma lagoa de água salobra no Pantanal da Nhecolândia, Corumbá- MS**. Monografia. Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). 126 p. 2016.
- Vingiani, S.; Rigghi, 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**, New York, New York, v. 52, p. 473-483, 2004.

- Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. **X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems**. Verlag Belin Heidelberg: Springer. 310p. 2011.
- Weaver, C. E. **Clays, Muds and Shales**. Amsterdam: Elsevier. 819 p, 1989.
- White, G. N.; Dixon, J. B. Kaolin-Serpentine Minerals. In:____Dixon, J.B.; Schulze, D.G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 389-414. 2002.
- Wilson, M. J. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. **Clay Minerals** 34, 7–25. 1999.
- Yariv, S. Wettability of clay minerals. In:____Schrader, M. E., Loeb, G. (Eds.), **Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications**. Plenum Press, New York, pp. 279–326. 1992.
- Zani, H.; Assine, M. L; McGlue, M. M. Remote sensing analysis of depositional landforms in alluvial settings: method development and application to the Taquari megafan, Pantanal (Brazil). **Geomorphology** 161–162:82–92. 2012.
- Zelazny, L. W.; Thomas, P. J; Lawrence, C. L. Pyrophyllite-Talc Minerals. In:____Dixon, J.B.; Schulze, D.G. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Wisconsin: Soil Science Society of America. p. 415-430. 2002.

APÊNDICE A. Difratomogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina dos solos estudados

Figura 64 – Difratomogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do solo Salino-Sódico da salina do Meio (P5–Bnq–90-95 cm)

Salina do Meio – P5 – 90 a 95 cm – horizonte Bnq – Solo Salino Sódico

Figura 65 – Difratomogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solonetz do Carandazal (P4-Bnc2-60-77 cm)

Carandazal – P4 – 60 a 77 cm – horizonte Bnc2 – Solonetz

Figura 66 – Difratomogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc2–98-132 cm)

Legenda: S – esmectita; I – illita e K – caulinita. Linha em vermelho do padrão glicolado representa a linha calculada por Modelagem. Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Carandazal – P4 – 98 a 132 cm – horizonte Bnc2 – Solonetz

Figura 67 – Difratogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4-Bnc1-110-125 cm)

Legenda: I – illita e K – caulinita. Linha em vermelho do padrão glicolado representa a linha calculada por Modelagem. Elaboração: Autoria própria (2020).

Cerca – P4 – 110 a 125 cm – horizonte Bnc1 – Solonetz-Solodizado

Figura 68 – Difratogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila fina do Solod do Banhado (P3–Bnc2–185-291 cm)

Banhado – P3 – 185 a 291 cm – horizonte Bnc2 – Solod

APÊNDICE B. Difratomogramas com Modelagem de padrão glicolado de argila grossa dos solos estudados

Figura 69 – Difratomogramas de argila grossa do Solo Salino-Sódico da salina do Meio (P5–Bnq–90-95 cm)

Legenda: I – illita; K – caulinita; Q – quartzo e M – microclina. Elaboração: Autoria própria (2020).

Salina do Meio – P5 – 90 a 95 cm – horizonte Bnq – Solo Salino Sódico

Figura 70 – Difratomogramas de argila grossa do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc2–60-77 cm)

Carandazal – P4 – 60 a 77 cm – horizonte Bnc2 – Solonetz

Figura 71 – Difratomogramas de argila grossa do Solod do Banhado (P3–Bnc2–185-291 cm)

Legenda: I – illita; K – caulinita; Ke – paligorskita; Q – quartzo e M – microclina. Elaboração: Autoria própria (2020).

Banhado – P3 – 185 a 291 cm – horizonte Bnc2 – Solod

Figura 72 – Modelagem de padrão glicolado de argila grossa

Legenda: Salina do Meio e Banhado – as linhas pretas são experimentais e as vermelhas são calculadas; Carandazal: as linhas cinzas são experimentais e as pretas são calculadas.
Elaboração: Autoria própria (2020)

APÊNDICE C. Difratometria de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX) de amostras de silte e areia de horizontes arenosos das margens das lagoas salina do Meio e salobras do Carandazal e Banhado

Foram separadas porções de solo total e frações de areia total (2000 – 53 μm), areia fina (150 – 106 μm) e silte total (53 – 2 μm) de horizontes arenosos das lagoas estudadas em uma região próxima das cordilheiras, se assemelhando muito ao material de origem. Na lagoa salina do Meio foi escolhido o horizonte E do Pedon 6, correspondente a um solo Salino-Sódico (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987) e a um Gleissolo Sílico sódico típico (SiBCS, 2018) (**Figura 31**); na lagoa salobra do Carandazal foi escolhido o horizonte AB do Pedon 3, correspondente a um Solonetz (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987) e a um Planossolo Nátrico órtico gleissólico (SiBCS, 2018) (**Figura 32**) e na lagoa salobra do Banhado foi escolhido o horizonte AB do Pedon 2, correspondente a um Solonetz (Camargo, Klamt e Kauffman, 1987) e a um Planossolo Háplico carbonático solódico (SiBCS, 2018) (**Figura 34**).

As amostras foram maceradas em almofariz de ágata, colocadas em um suporte plano e colocadas em um equipamento DRX *Bruker D8 Advance* no laboratório de DRX do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, com os seguintes parâmetros: radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), em corrente de 40 kV e 40 mA, com duas fendas *Soller* a $2,5^\circ$ e fenda de divergência a $0,2^\circ$. Foi usado o intervalo de 2° a $70^\circ 2\theta$ com passo de $0,02^\circ 2\theta$ a cada 96 s para todas amostras.

Posteriormente os dados obtidos foram tratados no software *HighScore* da *Panalytical*, em colaboração com o Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e, os picos dos minerais foram identificados automaticamente, mostrando uma predominância de quartzo e traços de microclina (feldspato potássico). Para uma melhor quantificação dos minerais, as amostras de areia total e silte total foram submetidas à análise elementar total por meio da técnica de Fluorescência de Raios X (FRX) para elementos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O , CaO , MnO , TiO_2 e P_2O_5). As amostras foram fundidas com tetraborato de lítio para formação de pastilhas, que foram analisadas em espectrômetro *PANalytical Axios Max Advance*, no Laboratório de Fluorescência de Raios X – NAP GeoAnalítica- Universidade de São Paulo (USP). A perda de massa por ignição (LoI) foi determinada após aquecimento das amostras a 1050°C , por 1 hora (PANalytical).

Após os resultados de FRX foi possível trabalhar melhor nos difratogramas e aplicar o método de *Rietveld* para refinar a quantificação das fases minerais, que foi realizado no software *HighScore Plus 3.0*. Os parâmetros considerados foram fator de escala, deslocamento da amostra, cela unitária e formato do pico. Foram usados arquivos de informação cristalográfica para quartzo de Gualtieri (2000) e microclina de Brown e Bailey (1964). A qualidade dos refinamentos da *Rietveld* é indicada pelos índices de concordância de resíduo do perfil ponderado (R_{wp}) e qualidade de ajuste (GoF) (Toby, 2006).

Com os dados de FRX foi possível calcular os teores de feldspatos (potássico – microclina – $KAlSi_3O_8$ e sódico – albita – $NaAlSi_3O_8$) e confirmar a predominância de quartzo e quantidades consideráveis de microclina nas amostras, como havia mostrado o DRX, sendo as quantidades de albita muito pequenas (**Tabela 8**). O teor total de microclina nas amostras é predominante na fração de silte total, variando de 10,2% a 12,6% e na fração de areia total o teor já é muito menor, variando de 1,8% a 1,9%. Após o refinamento de *Rietveld* (**Tabela 9**) os difratogramas mostraram também a predominância de microclina na fração de silte total, variando de 9,3% a 11,1%, corroborando com os dados do FRX e evidenciando uma quantidade muito acima do que era esperado de feldspatos, já que nas amostras de solo total, areia total e areia fina os valores não passam de 3,3%. O quartzo é o mineral mais abundante, predominando em quantidades acima de 88,9% em todas amostras.

Os sedimentos depositados no megaleque do Taquari desde o Pleistoceno são compostos principalmente de quartzo e com pequenas quantidades de minerais intemperizados como microclina e albita e os horizontes amostrados indicam essa predominância (Furquim 2007; Zani *et al.*, 2012). Na lagoa salina do Meio o pH elevado do solo na região amostrada (entre 9 e 11) faz com que os feldspatos (microclina e albita) tenham altas taxas de dissolução, liberando alguns íons para a solução do solo (Knauss e Copenhagen, 1995). Apesar da maior contribuição de íons nos solos e águas superficiais ser por evaporação da água doce subterrânea (Barbiéro *et al.*, 2002), a dissolução de feldspatos em sedimentos nas regiões de cordilheira no entorno das lagoas salinas, principalmente, também contribui para esse processo, pois os íons dissolvidos participam da dinâmica hídrica de cada lagoa e levam esses íons para os horizontes mais superficiais, como o horizonte E amostrado e se juntam com os íons decorrentes da evaporação (Freitas *et al.*, 2019).

Tabela 8 – Análise de FRX para amostras de silte total e areia total da lagoa salina do Meio e lagoas salobras do Carandazal e Banhado

(%)	Salina do Meio		Carandazal		Banhado	
	Areia total	Silte total	Areia total	Silte total	Areia total	Silte total
SiO₂	98,4	91,9	98,3	92,0	98,5	92,8
TiO₂	0,1	1,5	0,1	1,2	0,1	1,2
Al₂O₃	0,6	2,7	0,7	3,2	0,7	2,9
Fe₂O₃	0,2	1,2	0,2	0,8	0,2	0,8
MnO	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
MgO	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
CaO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
Na₂O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
K₂O	0,3	1,7	0,3	2,1	0,3	2,0
P₂O₅	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
LoI	0,2	0,6	0,1	0,4	0,1	0,2
M	1,7	10,2	1,9	12,6	1,8	11,6
A	1,0	0,8	0,7	0,6	0,01	0,6

Legenda: XO – óxidos (% de massa); LoI – *Loss of Ignition* (perda por ignição); M – microclina (% massa) e A – albita (% massa). Elaboração: Autoria própria (2020).

Tabela 9 – DRX-*Rietveld* para amostras de silte total e areia total da lagoa salina do Meio e lagoas salobras do Carandazal e Banhado.

		Q	M	Rwp	GoF
		%			
Salina do Meio	Areia fina	97,6	2,4	16,6	2,5
	Areia total	97,2	2,8	19,7	3,7
	Silte total	89,2	10,8	17,1	2,5
	Solo total	97,1	2,9	16,0	2,4
Carandazal	Areia fina	96,7	3,3	15,7	2,1
	Areia total	97,1	2,9	15,9	2,4
	Silte total	88,9	11,1	17,1	2,5
	Solo total	96,8	3,2	15,1	2,1
Banhado	Areia fina	96,9	3,1	15,7	5,7
	Areia total	98,5	1,5	13,6	4,3
	Silte total	90,7	9,3	13,4	3,6
	Solo total	97,0	3,0	12,6	3,6

Legenda: Q – quartzo (% massa); M – microclina (% massa); Rwp - índice de concordância de resíduo do perfil ponderado (*weighted residue*) e GoF - índice de qualidade de ajuste (*Goodness of Fit*). Fonte: Adaptado de Andrade, F. R. D. (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Esse estudo preliminar é importante para evidenciar a importância da dissolução de feldspatos, principalmente microclina, que aparece em quantidades maiores do que o esperado, principalmente na fração de silte total. Dados de FRX de horizontes arenosos de outras três lagoas salinas na região da Nhecolândia foram feitos por motivos de comparação e, mostraram uma quantidade muito parecida de feldspatos na fração de silte total (10,2 a 10,8%), mostrando uma estabilidade química muito interessante nesses horizontes, independente da região em que se encontram as lagoas. Os horizontes arenosos das lagoas salobras provavelmente têm maiores quantidades de feldspatos devido a dinâmica da água nessas lagoas ser mais ativa e por ficarem em regiões de vazantes, recebendo muito mais sais solúveis dos sedimentos no entorno do que as lagoas salinas.

APÊNDICE D. Imagens STEM, espectros EDS e mapeamentos elementares STEM-EDS dos solos estudados

Figura 73 – STEM-EDS para um cristal argila fina de caulinita-esmectita (K-S) do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc2–60-77 cm)

Legenda: **A** – imagem STEM; **B** – espectro EDS e **C** – mapeamento elemental STEM-EDS. Fonte: Adaptado de Andrade *et al.* (2020). Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 74 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de illita-esmectita (I-S) do Solonetz do Carandazal (P4–Bnc1–77-98 cm)

Legenda: **A** – imagem STEM; **B** – espectro EDS e **C** – mapeamento elementar STEM-EDS. Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 75 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita (K) do Solonetz do Carandazal (P4-Bnc1-77-98 cm)

Legenda: **A** – imagem STEM; **B** – espectro EDS e **C** – mapeamento elemental STEM-EDS. Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 76 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita (K) do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4-Bnc1-110-125 cm)

Legenda: **A** – imagem STEM; **B** – espectro EDS e **C** – mapeamento elementar STEM-EDS. Elaboração: Autoria própria (2020).

Figura 77 – STEM-EDS para um cristal de argila fina de caulinita-esmectita (K-S) do Solonetz-Solodizado da Cerca (P4-Bnc1-110-125 cm)

Legenda: **A** – imagem STEM; **B** – espectro EDS e **C** – mapeamento elemental STEM-EDS. Elaboração: Autoria própria (2020).