

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ORIGEM, COMPOSIÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE SAIS EM UMA LAGOA
HIPERALCALINA NO PANTANAL

Mario Rubens Gomes Santos

Orientador: Joel Barbujani Sígolo IGc- USP

Co-orientador: Isaac Jamil Sayeg IGc-USP

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

(TF-2017/38)

São Paulo
2017

ORIGEM, COMPOSIÇÃO E PRECIPITAÇÃO DE SAIS EM UMA LAGOA
HIPERALCALINA NO PANTANAL

Mario Rubens Gomes Santos

Orientador: Joel Barbujiani Sígolo IGc- USP

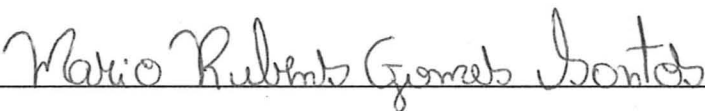
Co-orientador: Isaac Jamil Sayeg IGc-USP

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

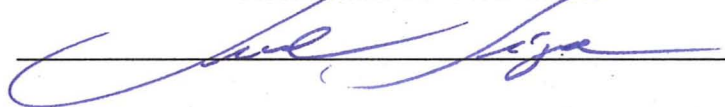
(TF-2017/38)

Encaminha-se em 6/11/2017 a Monografia IGC-USP.

Assinatura do Aluno:



Assinatura do Orientador:



RESUMO

O presente Trabalho de Formatura reveste-se do estudo de sais de lagoas salinas localizadas no Pantanal na sub-região da Nhecolândia. O Pantanal é uma planície de inundação em que o sistema deposicional fluvial predomina, em períodos climáticos específicos do ano. Nesse contexto a interação das drenagens com o sistema lacustre é fundamental para as características físico-químicas exibidas pelas lagoas, onde algumas delas interagem diretamente com as vazantes e outras não. O objetivo é caracterizar os sais coletados na borda de uma dessas lagoas de elevada salinidade na Fazenda Barranco Alta, fornecendo dados que auxiliem no entendimento a respeito do ambiente químico/geoquímico de formação desses sais. O ambiente de formação dos sais é caracterizado pelo elevado pH (< 9) e pela alta salinidade (40.000 $\mu\text{S.m}$), condições que favorecem a precipitação e desenvolvimento dos sais. Os sais foram estudados quanto a sua morfologia e composição química. Esses ocorrem principalmente como aglomerados em que os cristais se apresentam aglutinados e as morfologias mais frequentes são os hábitos lamelares, aciculares e formatos alongados. Quanto a composição química se destacam os sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), halita (NaCl), kalicinita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$) e silvita (KCl). Os sais ocorrem também frequentemente sobre grãos de quartzo, em que utilizam sua estrutura como zona de nucleação.

ABSTRACT

The present work of graduation is the study of saline lagoon salts located in the Pantanal in the Nhecolândia sub-region. The Pantanal is a flood plain in which the fluvial depositional system predominates, in specific climatic periods of the year. In this context the interaction of drainage with the lake system is fundamental for the physical-chemical characteristics displayed by the lagoons, where some of them interact directly with the receding waters and others do not. The objective is to characterize the salts collected at the edge of one of these high salinity ponds on the Fazenda Barranco Alta, providing data to aid in understanding about the environment of formation of these salts. The training environment of salts is characterized by high pH (<9) and high salinity ($40,000 \mu\text{S.m}$), conditions that favor the precipitation and development of salts. The salts were studied about their morphology and chemical composition. These mainly occur as clusters in which the crystals are clumped together and the most common morphologies are the lamellar habits, acicular and elongated forms. As the chemical composition are the salts of trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) predominant, halite (NaCl), kaliginite ($\text{K}(\text{HCO}_3)$) and silvite (KCl). The salts are also often on quartz grains, in using their structure as a nucleation zone.

1. INTRODUÇÃO	6
2. METAS E OBJETIVOS	6
3. TRABALHOS PRÉVIOS	7
3.1 Ambiente do Pantanal	7
3.1.1 <i>Evolução do ambiente deposicional do Pantanal</i>	8
3.1.2 <i>Influência da Tectônica no Pantanal</i>	9
3.1.3 <i>Sedimentação</i>	9
3.2 Sub-região da Nhecolândia	10
3.2.1 <i>Aspectos morfológicos e químicos sobre as lagoas</i>	11
3.2.2 <i>Processos biogeoquímicos das lagoas</i>	12
3.3 Diferenças entre salinas e baías	13
3.3.1 <i>Diferenças Hidrogeológicas relacionadas aos solos</i>	13
3.3.2 <i>Fatores de diferenciação das lagoas</i>	16
3.3.3 <i>Erosão atuante sobre as lagoas</i>	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1 Microscopia Óptica	18
4.2 Difratomia de Raios X	18
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	19
4.3.1 <i>Preparação das amostras</i>	19
4.3.2 <i>Princípio de Funcionamento da Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	20
5. RESULTADOS	22
5.1 Descrição das Lâminas	22
5.2 Análise das micrografias obtidas por MEV	23
6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	49
6.1 Discussão sobre o sedimento	49
6.2 Discussão sobre as análises semi-qualitativas	50
6.3 Discussão sobre os sais	52
6.4 Discussão sobre a Difratomia de Raios X	56
7. CONCLUSÃO	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

A área de estudo localiza-se no Pantanal do Estado do Mato Grosso do Sul na sub-região da Nhecolândia (Fig. 1). O Pantanal é uma extensa planície alagável, cujo sistema deposicional predominante é o fluvial. Neste contexto, a sub-região da Nhecolândia é caracterizada por apresentar cerca de 18.000 lagoas segundo Oliveira *et al.* (2016). Almeida *et al.* (2006) apontam que as lagoas podem ser classificadas em salinas ou baías, de acordo com seu pH, C.E. e conteúdo salino. O presente projeto de TF envolve a análise de imagens de MEV de material contendo sais e minerais detríticos coletados do fundo e das bordas das lagoas salinas na Fazenda Barranco Alto, no Pantanal. A importância do projeto se baseia no estudo do conteúdo salino existente em lagoas salinas, visando determinar feições morfológicas características e a composição química dos sais, a partir de eletromicrografias de microscopia eletrônica de varredura. Existem poucos estudos em relação ao conteúdo salino das diversas lagoas salinas existentes no Pantanal e, o estudo dessa salina específica pode ser um caminho inicial para sua compreensão quanto à origem e ambiente químico/geoquímico de sua ocorrência. Assim a importância desse trabalho é contribuir para o conhecimento da origem, composição e distribuição dos sais contidos nessa lagoa específica, visando contribuir com dados para o entendimento a respeito da evolução e origem desses sais em lagoas similares na Nhecolândia.



Figura 1 - Localização da área de estudo, sub-região da Nhecolândia, no Pantanal do Estado do Mato Grosso do Sul. Retirado de Silva & Abson (1998).

2. METAS E OBJETIVOS

O objetivo deste Trabalho de Formatura é identificar e analisar as morfologias geradas por dissolução química de quartzo e precipitação de sais, e associá-las a composição química dos sais de uma lagoa salina específica, se nela forem encontrados sais. A ênfase do projeto é o estudo do conteúdo salino amostrado nas lagoas salinas, dando continuidade ao Projeto de Iniciação Científica: "MEV como ferramenta na determinação de sais formados em uma

lagoa salina no Pantanal. Estudo de caso” (Agosto 2015 - Julho 2016). E a sua importância reside em associar a morfologia à composição química semi-qualitativa obtida por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura. Portanto, o intuito do projeto é obter dados que permitam caracterizar o ambiente de precipitação dos sais nas lagoas salinas. Esse Trabalho de Formatura é parte de projeto maior envolvendo diversos pesquisadores e professores da UFMS, da UNESP e do IGc-USP sendo um deles “geotecnologias livres na análise da conservação do Pantanal” do qual o orientador participa.

O material analisado foi coletado em campanha de campo quando da execução da Iniciação Científica do estudante, o qual foi otimizado e melhor estudado nessa fase do Trabalho de formatura. Apesar da atividade de campo não ter sido realizada com a participação do estudante o conteúdo salino de uma lagoa salina foi caracterizado quanto à morfologia e composição química.

3. TRABALHOS PRÉVIOS

3.1 Ambiente do Pantanal

Assine (2003) define o Pantanal como uma planície alagável rodeada por planaltos. A inundação é um fenômeno sazonal característico e importante para região, pois influencia nos processos fluviais. Altera o curso dos rios, provoca mudanças no rompimento de diques, no nível de base, no nível freático e na sedimentação bem como de sua movimentação no cenário da Nhecolândia.

Ussami *et al.* (1999) apontam que a bacia do Pantanal consiste em uma área deprimida formada por subsidência flexural. A sobrecarga crustal resultante está relacionada ao soerguimento da Cordilheira Andina no Terciário tardio. A bacia é classificada como uma bacia de foreland. Existem ainda muitas questões incompreendidas referentes à origem da Bacia. Assumpção (1998) indica que a atividade tectônica da bacia atualmente está relacionada à subsidência térmica, processo que altera a fisiografia atual.

Bezerra (1999) indica que o Pantanal o sistema lacustre foi estabelecido durante a Transição entre o Pleistoceno e Holoceno. As alterações climáticas que propiciaram a formação de lagoas contribuíram para tornar o sistema fluvial como principal sistema deposicional. Assine (2003) afirma que a sedimentação na Bacia do Pantanal é dominada pelo sistema fluvial do Megaleque do Rio Taquari, responsável pelo preenchimento da Bacia por sedimentos arenosos quartzosos de idade Quaternária. A sedimentação teria se iniciado no Pleistoceno, segundo Assine (2004), já que a espessura máxima da coluna sedimentar possui cerca de 550 m e a taxa de sedimentação estimada é de 22 cm/ 1000 anos.

3.1.1 *Evolução do ambiente deposicional do Pantanal*

A respeito da formação das lagoas e evolução ambiental do Pantanal, Tricart (1982) sugere a partir de imagens de satélite, que as lagoas seriam depressões geradas por deflação eólica. Klammer (1982) corrobora ao sugerir que essas depressões corresponderiam às porções de interduna e, também a partir de análises de imagens de radar inferiu a existência de paleodunas, corroborando com a teoria de que as lagoas teriam se originado a partir do ambiente desértico. Assine *et al.* (1997) indicam que as condições climáticas no Holoceno foram predominantemente úmidas com períodos de oscilações de umidade. O indício de condições climáticas secas durante o Holoceno é a presença de camadas carbonáticas (precipitadas quimicamente) no fundo e nas bordas das lagoas. Essas camadas carbonáticas contêm conchas de moluscos preservadas, datadas nesse período, demonstrando a existência de períodos secos no Holoceno. Apesar disso, o sistema deposicional predominantemente fluvial evidencia que o Holoceno foi um período úmido.

Bezerra (1999) afirma que alterações nas condições climáticas durante a transição entre o Pleistoceno e o Holoceno favoreceram a formação das lagoas nas depressões de deflação. O sistema lacustre teria se desenvolvido no início do Holoceno nas áreas de sedimentação predominantemente fluvial. O autor propõe que inicialmente as lagoas apresentariam pH neutro e salinidade média e, durante a evolução do sistema lacustre, aquelas que foram isoladas das águas fluviais aumentaram progressivamente tanto o pH quanto a salinidade, resultando na característica de alto pH (predomínio pH > 9) e alta C.E. (salinidade varia entre 1.000 a 40.000 de milhares de $\mu\text{S.m}$ das salinas). O autor contribui com a hipótese de aumento de umidade no Holoceno a partir de estudos palinológicos e de sedimentos de lagoas.

Assine & Soares (2004) descrevem que ocorreram alterações nas condições climáticas na transição entre o Pleistoceno e o Holoceno, que condicionaram a formação dos sistemas deposicionais fluvial e lacustre. O aumento de umidade provocou mudanças nas drenagens, fazendo com que os canais intermitentes se tornassem rios perenes, resultando no desenvolvimento do sistema fluvial atual. As condições úmidas resultaram também na origem do sistema lacustre, gerado pela elevação do nível d'água e pelo fluxo advindo das drenagens. A mudança no clima, que se tornou mais quente e úmido é evidenciada pelos sedimentos aflorantes mais antigos, os arenitos avermelhados com cimentação composta de óxidos/hidróxidos de Fe, evidenciam um clima mais quente durante o Pleistoceno Tardio. Os

mesmos autores indicam que a existência de depósitos de arenitos finos esbranquiçados de origem eólica, consiste em um indício de um clima semi-árido durante o Pleistoceno.

3.1.2 *Influência da Tectônica no Pantanal*

Assine (2003) indica a ocorrência de atividade tectônica atual, inferida pela orientação de vazantes e cordilheiras de acordo com a direção do Lineamento Transbrasiliano. Quanto às lagoas descreve as salinas como aquelas de maior correlação com os lineamentos, evidência de sua influência na evolução do sistema lacustre. A tectônica também influencia na distribuição das cordilheiras, que se dispõem alinhadas nas direções NE-SW e SE-NW, conforme as duas direções principais de lineamentos. Assim o tectonismo influencia na orientação e distribuição das feições geomorfológicas e nos cursos das drenagens.

Assine & Soares (2004) apontam que a tectônica exerce grande influência sobre o regime deposicional e a paisagem do Pantanal, pois determina mudanças nos níveis de base e de gradientes topográficos. Uma feição típica que demonstra a influência da tectônica sobre o sistema fluvial é a alteração no curso de rios e na dinâmica fluvial, como ocorre na porção oeste da Bacia, no alinhamento do rio Paraguai por falhas. Áreas que apresentam maior subsidência, caso da porção norte da Bacia, exibem como efeito direto em zonas sujeitas a maiores inundações e que apresentam um elevado número de lagoas, em oposição à porção sul, soerguida, que resulta no afloramento do embasamento metamórfico e de rochas ígneas pré-cambrianas. E os mesmos autores indicam a existência de tectonismo atual, inferido a partir de análises de imagens de satélite de falhas do Lineamento Transbrasiliano, falhamento transcorrente que atravessa a Bacia do Pantanal e, constatando a existência de tectonismo atual evidenciado por epicentros de terremotos localizados nesta Bacia. Fernandes (2007) corrobora ao inferir a existência de atividade tectônica atual também pelos lineamentos, pois estes demarcam desníveis topográficos e determinam a orientação de direção NE-SW de vazantes e cordilheiras. Oliveira *et al.* (2017) sugerem que a orientação dos eixos das lagoas em duas direções NE e NW está relacionado à atividade neotectônica, reativação de falhas do substrato da bacia do Pantanal (NW) e do Lineamento Transbrasiliano (NE), assim as lagoas teriam uma componente estrutural em sua formação e evolução.

3.1.3 *Sedimentação*

Assine (2003) define que a sedimentação teria se iniciado no Pleistoceno, após os eventos de soerguimento da Cordilheira Andina e, conseqüente subsidência responsável pela formação da Bacia. O mesmo autor descreve o Pantanal como um sistema deposicional

dominado por sedimentação aluvial, no qual os leques aluviais apresentam baixo gradiente hidráulico, com canais migrando de altos topográficos para regiões planas, onde predominam canais meandantes. A sedimentação ocorre, principalmente, na zona de menor gradiente topográfico e espalhamento do fluxo, ou seja, ocorre na planície, devido a diminuição da velocidade de transporte, resultando na perda de capacidade de transporte e, consequente sedimentação.

As condições climáticas, a dinâmica fluvial e a tectônica são fatores controladores da sedimentação. Bezerra (1999) aponta que as mudanças na paisagem do Pantanal são influenciadas também pela atividade antrópica, responsável por interferir nos processos naturais como a sedimentação, aumentada pela intensificação do processo de erosão na área fonte ou diminuída pelo fechamento de diques marginais rompidos. Assine & Soares (2004), corroboram com essa interpretação ao constatarem que as mudanças na sedimentação e na paisagem do Pantanal estão aceleradas, devido às atividades antrópicas. Essas atividades, desmatamento e agricultura, realizadas no planalto adjacente à Bacia, acarretam no aumento da taxa de erosão e, consequente aumento no aporte de sedimentos advindos do Planalto (área fonte), resultando na aggradação dos canais fluviais e, consequente avulsão e inundação, processos naturais acelerados pelo aumento no aporte de sedimentos.

3.2 Sub-região da Nhecolândia

O Pantanal é subdividido em 11 sub-regiões, baseado nas suas diferenças quanto à dinâmica fluvial, fisiografia e ecologia. A área de estudo se localiza na sub-região da Nhecolândia, mais especificamente, na baixa Nhecolândia, área abaixo da cota de 100 m e com baixa declividade, que está inserida no lobo deposicional mais antigo do leque aluvial Taquari, segundo Assine (2004). Os depósitos sedimentares da sub-região pertencem à Formação Pantanal, composta por conglomerados basais, acima ocorrem sedimentos argilosos e arenosos de planície aluvionar e na porção superior sedimentos recentes arenosos, siltosos e argilosos aluvionares. Ainda existem depósitos pantanosos, desenvolvidos em amplas áreas inundáveis predominantemente constituídos por sedimentos finos (silte-argila). O autor destaca ainda que a sub-região é caracterizada pela presença de savanas sazonalmente inundadas, limitadas por áreas florestadas desenvolvidas sobre as cordilheiras (bancos de areia de 1 a 3 m de altura) e inúmeras lagoas com variabilidades físico-químicas, espaciais e biológicas.

Fernandes (2007) define que as feições morfológicas características da região são baías, salinas, cordilheiras, vazantes e corixos. As baías são pequenas depressões circulares

cobertas por água nas cheias, são lagoas hipossalinas. Já as salinas são lagoas alcalinas desenvolvidas em pequenas depressões circulares. As cordilheiras são corpos arenosos elevados, 2 m acima das lagoas, que envolvem as salinas. As vazantes são conexões de vários quilômetros entre baías desenvolvidas durante o período chuvoso. Enquanto os corixos são corpos de água que conectam as baías e, apresentam maior fluxo, canais mais profundos e de maior erodibilidade do que as vazantes.

3.2.1 Aspectos morfológicos e químicos sobre as lagoas

As lagoas possuem formas variadas circular, elíptica e alongadas na direção NE. Podem ser classificadas de acordo com o grau de arredondamento, ambiente, orientação, pH e salinidade. Almeida *et al.* (2003) classifica as lagoas em salinas e não salinas (baías), baseado nos critérios de pH e salinidade, principalmente. As lagoas salinas possuem alto pH ($> 7,5$; com predomínio de pH > 8) e salinidade elevada (milhares de $\mu\text{S.m}$), enquanto as baías possuem pH moderados ($< 7,5$; com predomínio de pH < 6) e salinidade baixa (dezenas a centenas de $\mu\text{S.m}$).

As baías têm conexão entre si e com as águas das enchentes, apresentam pH que varia entre ligeiramente ácido a alcalino, com predominância de pH ácido (pH < 6) e, estão próximas a rede de drenagem. Almeida *et al.* (2009), descreve que no entorno existem espécies arbustivas e, em seu interior existem macrófitas e pouco fitoplâncton. A instabilidade do pH é maior nas baías do que nas salinas, devido a comunicação com as vazantes e com o nível freático, que gera uma maior variação no pH pela mistura com águas mais diluídas. Além da menor alcalinidade, fator que favorece a estabilidade do pH por neutralizar ácidos, e da grande presença de macrófitas na superfície, que segundo Esteves (1998) é um de fator de diminuição da incidência de luz sob a lagoa, reduzindo a atividade fotossintetizante e, consequentemente prejudicando o desenvolvimento de fitoplânctons.

As salinas são lagoas que possuem água salobra a salgada, não apresentam vegetação e em seu entorno exibem uma faixa de areia. São assim denominadas devido à alta salinidade (valor máximo de C.E. de 40.000) e alto pH (o máximo encontrado por pesquisadores no qual o orientador se insere foi de 10,4, porém um número muito grande fica com pH entre 8 e 9), segundo Urakawa (2005). Almeida *et al.* (2006) sugerem que as salinas são isoladas das cheias (isolamento topográfico, devido a sua inserção em meio a corpos arenosos de até 4 m de altura) e do nível freático (camada impermeável impede a comunicação com o nível d'água). Esse isolamento é considerado como sendo a razão pelos elevados valores de pH e condutividade elétrica (C.E.). Adicionalmente, a baixa concentração

de Ca^{2+} descrita por Almeida *et al.* (2009) nessas lagoas, inviabiliza o efeito de auto regulação do sistema químico, capaz de manter o pH em valores inferiores a 7, ou seja, a baixa concentração de Ca^{2+} consiste outra razão para os elevados valores de pH das salinas. Os mesmos autores descrevem que a alcalinização e o aumento de salinidade (controlado pela evaporação) são desfavoráveis ao desenvolvimento de macrófitas e favoráveis ao desenvolvimento de cianobactérias, cujo metabolismo contribui para o aumento do pH, configurando assim um sistema de retroalimentação, já que o pH elevado inviabiliza a presença de macrófitas, mantendo assim altas taxas de incidência solar, favorecendo o desenvolvimento de cianobactérias (seres fotossintetizantes), que por sua vez contribuem para o aumento do pH, condição também favorável ao seu metabolismo. A elevada quantidade de cianobactérias presentes nas salinas, principalmente na seca, descrita por Andreote *et al.* (2014), favorece o aumento do pH, devido ao processo de fotossíntese realizado pelas cianobactérias, que captura o CO_2 dissolvido na água. Barbiero *et al.* (2015) descrevem que o isolamento das salinas potencializa o efeito do processo de evaporação, mecanismo responsável pela concentração dos elementos, favorecendo a formação de sais.

Santos (2016) sugere que o fundo das lagoas salinas é composto por uma camada lamosa, constituída por uma matriz quartzosa rica matéria orgânica e algas (cianobactérias). E os sais se desenvolvem sobre essa camada durante o período de seca, em meio aos grãos de quartzo, que por sua vez, nesse mesmo período sofrem dissolução química, devido as condições geoquímicas de elevado pH (acima de 9).

3.2.2 Processos biogeoquímicos das lagoas

As cianobactérias existem em grande número nas lagoas salinas, devido seu elevado pH e, desempenham papel fundamental no aumento de pH. Almeida *et al.* (2011) indica que as cianobactérias, através da atividade fotossintetizante, são responsáveis pela captura de CO_2 ou HCO_3^- , enriquecendo o ambiente em CO_3^{2-} . No entanto, não há precipitação de CaCO_3 , devido às baixas concentrações de Ca^{2+} , resultando no aumento do pH.

Os mesmos autores indicam que enquanto o elevado pH das salinas está diretamente ligado a atividade biológica das cianobactérias, a alta salinidade está vinculada ao processo de evaporação. Os processos biogeoquímicos (evaporação e fotossíntese) são independentes. A evaporação é responsável pela elevada salinidade das salinas, devido ao isolamento de suas águas em relação ao nível freático e águas das cheias. Enquanto nas baías, a comunicação com freático e as drenagens provoca a diluição das concentrações dos íons, tornando o processo de evaporação menos efetivo do que nas salinas. Almeida *et al.*

(2011) descrevem ainda que nas lagoas salinas o pH se eleva durante o período seco, influenciado pela maior proliferação de cianobactérias. O alto pH contribui para a dissolução de grãos de quartzo e reprecipitação de sílica amorfa (formando deposição de silcretes) entre os grãos de quartzo da matriz arenosa, compondo o cimento do substrato e, conseqüentemente diminuindo a permeabilidade e favorecendo o isolamento do aquífero raso e confinado. A repetição desse processo de dissolução dos sedimentos arenosos do fundo das salinas e reprecipitação de sílica resulta progressivamente no rebaixamento da base das salinas.

Furian *et al.* (2013) corrobora ao afirmar que o isolamento em relação às águas mais diluídas, torna as salinas mais enriquecidas em Na^+ , devido ao processo de evaporação. Quanto ao processo de fotossíntese, o alto pH favorece a proliferação das cianobactérias e, por sua vez, sua atividade biológica resulta no aumento de pH, configurando um sistema de inter-relação. Esses processos determinam a coloração das lagoas, influenciada pela ação das cianobactérias; a presença de zonas de praias, já que a alta salinidade inibe o desenvolvimento de gramíneas, assim como ocorre com a inibição do crescimento de macrófitas na superfície da salina.

3.3 Diferenças entre salinas e baías

3.3.1 Diferenças Hidrogeológicas relacionadas aos solos

As lagoas salinas e baías apresentam grandes diferenças de pH e condutividade elétrica, apesar de estarem espacialmente próximas e estarem sujeitas ao mesmo regime de chuvas e mesma taxa de evaporação. Assim, Barbiero *et al.* (2008) apontam que a distinção entre as lagoas está relacionada às diferenças nos regimes de fluxo superficial e em subsuperfície. As baías frequentemente recebem fluxos de águas superficiais durante os períodos chuvosos pelas "vazantes" e "corixos", e durante o período de estiagem recebem aporte de águas subterrâneas. Esta comunicação com as águas superficiais e subterrâneas resulta na diluição das concentrações dos íons e, na redução do efeito do processo de evaporação. Em oposição, as salinas são isoladas pelas cordilheiras das águas superficiais e do nível freático por uma camada de menor permeabilidade. Como consequência, o processo de evaporação é mais efetivo e tende a aumentar a concentração dos íons, resultando na precipitação de sais.

Os mesmos autores indicam que as diferenças hidrogeológicas são resultantes de diferenças nos solos, pois identificaram a existência de um horizonte arenoso de baixa

permeabilidade, cujo cimento é composto por calcita, sílica amorfa e argilominerais. A precipitação do cimento ocorre no contexto de seca, provocada pela diminuição do nível d'água. O nível d'água diminui influenciado pelo processo de evaporação e favorecida pelo elevado pH das salinas, que provoca a dissolução da sílica (muito frequente nos sedimentos). E a cimentação também é favorecida pelo processo de surgência restrito ao centro da lagoa, que resulta na precipitação do cimento nas bordas dessa faixa central, gerando uma barreira em relação à região externa.

Barbiero *et al.* (2008) ao investigarem a presença de uma baía vizinha da salina, concluem que a baía seria uma antiga lagoa salina que teria evoluído pelo contato com nível freático e com as drenagens. Os autores se baseiam na existência de porções remanescentes das camadas arenosas em horizontes de cor ocre, indicativas da destruição de camadas arenosas de baixa permeabilidade, que seriam responsáveis pelo isolamento das salinas. Assim, a camada arenosa identificada ao longo da porção externa das salinas é descontínua, pois parte sofreu um processo de desintegração. A porção desintegrada não exerce controle sobre fluxo do nível freático. A distribuição irregular das camadas arenosas de baixa permeabilidade contribui diretamente para gerar as diferenças existentes entre as lagoas. Portanto, a compreensão sobre os mecanismos de formação e destruição dessas camadas é fundamental para o entendimento sobre a evolução das baías e salinas.

Almeida *et al.* (2011) destacam a grande importância do horizonte areno-argiloso esverdeado. A efetividade dos processos de evaporação e diluição é apontada como sendo diretamente relacionada ao horizonte esverdeado de baixa permeabilidade, pois nas salinas sua presença determina o isolamento em relação ao nível freático, favorecendo a efetividade da evaporação. Enquanto nas baías, não impede o fluxo ascendente às lagoas, contribuindo para efetividade da diluição.

Furian *et al.* (2013) apontam a existência de um horizonte areno-argiloso esverdeado de grande importância nos processos atuantes lagoas. Esse horizonte apresenta baixa permeabilidade, devido à cimentação de sílica secundária e se localiza abaixo de um horizonte arenoso permeável superficial. A espessura do horizonte arenoso e a consequente profundidade do topo do horizonte esverdeado condicionam o fluxo de água do freático em direção às lagoas. O fluxo ascendente ocorre se o nível d'água estiver acima do horizonte esverdeado, ou seja, o nível d'água atinja o horizonte arenoso permeável. Por outro lado, se o nível d'água estiver abaixo do horizonte arenoso não haverá fluxo. Assim, a espessura do horizonte arenoso e a profundidade do nível d'água são fatores fundamentais para o fluxo do freático. A pluviosidade condiciona o nível freático, no início do período de chuvas, há a

elevação do freático, que supera o nível do horizonte esverdeado, assim há fluxo em direção à lagoa. Esse fluxo advindo do freático é responsável pelo controle de salinidade das lagoas, já que as águas subterrâneas em contato com as águas das salinas promovem a diluição das concentrações, consequentemente diminuem a salinidade. Assim, as lagoas desprovidas desse fluxo possuem maiores salinidades, como é o caso das salinas.

O mecanismo de controle do fluxo freático exercido pelo horizonte areno-argiloso esverdeado, segundo Furian *et al.* (2013), explica a razão pela qual às lagoas submetidas a taxas semelhantes de pluviosidade e evaporação, apresentam grandes diferenças quanto à concentração iônica. O fluxo ocorre apenas nas baías, favorecendo a diluição das concentrações das baías e por outro lado, a ausência de fluxo, favorece o aumento das concentrações nas salinas, contribuindo assim, para as diferenças entre as lagoas. O fluxo explica também a inexistência de correlação espacial da salinidade, visto que a salinidade não é condicionada por um fator espacial e, sim pelo nível d'água e pelo nível do horizonte areno-argiloso esverdeado.

Os mesmos autores explicam o motivo pela qual as salinas não recebem fluxo do freático. O nível d'água é mais profundo que o topo do horizonte esverdeado, fato que determina a efetividade do processo de evaporação, acarretando na elevada salinidade existente nas salinas. Por outro lado, nas baías a maior profundidade do topo do horizonte esverdeado permite que haja fluxo advindo da subsuperfície, resultando assim em concentrações mais diluídas e na menor efetividade do processo de evaporação.

O horizonte esverdeado é formado em condições alcalinas, segundo Furian *et al.* (2013), sob as quais ocorre a dissolução química de sílica, a formação de argilominerais secundários e a precipitação de sílica secundária, que constituem o cimento desse horizonte (motivo da baixa permeabilidade). A condição de elevado pH, necessário para sua formação é atendida nas lagoas salinas, que apresentam elevados pH também nos solos existentes em seu entorno. No entanto, um fator fundamental para os altos valores de pH das salinas é o isolamento em relação ao nível freático. Assim, os mesmos autores apontam que há uma questão indeterminada: se as condições alcalinas das lagoas salinas permitiram o desenvolvimento do horizonte impermeável, ou o horizonte esverdeado por ser impermeável, permitiu o isolamento e, consequente manutenção do pH alcalino das salinas.

Nascimento *et al.* (2015) aponta que os solos em torno das lagoas apresentam semelhanças morfológicas e químicas, indicando que pertencem quimicamente a mesma família. Porém as diferenças nos valores de pH e C.E., são evidências de que o contato com águas das cheias implicou no processo de lixiviação. A lixiviação consiste na perda de íons,

principalmente cátions, tornando os solos em sódicos enquanto os solos das salinas são halomórficos (salino-sódico).

Os mesmos autores indicam que os solos no entorno das salinas se caracterizam por exibirem elevado pH, elevada quantidade de sais solúveis ao longo do perfil de alteração, pequena quantidade de Al^{3+} e alto conteúdo de Na^+ . Esses solos teriam sido formados por um processo de salinização, que consiste no enriquecimento de cátions mono ou bivalentes.

3.3.2 Fatores de diferenciação das lagoas

Além do fator de distribuição dos solos a diferença entre as lagoas também está relacionada à distribuição espacial das lagoas. Segundo Almeida *et al.* (2003), as baías se distribuem em uma área mais ampla e mais contínua, mais frequentes em áreas rebaixadas permitindo sua comunicação com a rede de drenagem. Enquanto as salinas, menos numerosas, são mais frequentes em áreas elevadas topograficamente, fator que favorece o isolamento. A distribuição espacial das lagoas demonstra a tendência ao isolamento das lagoas, resultando possivelmente na transformação de baías em salinas.

Almeida *et al.* (2007) também destacam que a localização das salinas em áreas elevadas topograficamente restringe a interação com as águas superficiais, enquanto as baías localizadas em regiões mais baixas topograficamente têm maior contato com as drenagens. A localização das salinas sugere que seriam corpos reliquiais, que permaneceram isolados da rede fluvial, por estarem em áreas elevadas ou, por serem circundadas por cordilheiras em áreas mais baixas. Por outro lado, as baías teriam tido sua composição original alterada pelo contato direto com águas fluviais.

As lagoas podem ser identificadas e diferenciadas, segundo Oliveira (2014) pelo uso do sensoriamento remoto. A resposta espectral pode ser relacionada ao pH. As lagoas de pH elevado apresentam respostas espectrais homogêneas, correspondentes às salinas e, as lagoas de pH baixo possuem respostas espectrais heterogêneas, correspondentes às baías. Essas respostas espectrais são caracterizadas pelas variações de cores nas lagoas, ou seja, é possível distinguir um zoneamento entre cores claras (esbranquiçadas a verde claro a verde escuro) que demarca a heterogeneidade da resposta espectral das baías verificada por Oliveira (2014). Oliveira *et al.* (2016) apontam, por meio de técnicas de sensoriamento remoto baseadas na reflectância espectral, a existência de 17.631 lagoas na sub-região da Nhecolândia, sendo 17.050 baías, 577 salinas e 4 lagoas não se encaixam nessa classificação. As lagoas foram diferenciadas pela coloração da lagoa, as salinas apresentam cores mais escuras, de preto a verde-escuro, enquanto as baías possuem cores como

vermelho, azul-claro ou verde-claro. Outros aspectos foram associados para a identificação das lagoas como o formato das lagoas, as salinas são elípticas a arredondadas, enquanto as baías possuem diversas formas. A existência de faixas de areia no entorno das lagoas, nas bordas das salinas existem praias, enquanto nas baías as bordas são vegetadas. A presença de vegetação aquática, as salinas não possuem, enquanto nas baías existem macrófitas. E a relação com as drenagens, as salinas geralmente são isoladas das drenagens, enquanto as baías estão conectadas por vazantes e corixos. Esses foram os critérios para classificar as lagoas em salinas ou não salinas.

3.3.3 Erosão atuante sobre as lagoas

Outro fator importante em relação às lagoas é o processo de erosão atuante nas cordilheiras. Assine (2003) aponta que a Baixa Nhecolândia, um bloco soerguido em relação aos adjacentes, sofre um processo de denudação, favorecendo a erosão na região. A erosão atua nas baías através das águas das enchentes, processo que tende a transformar uma baía em parte do canal fluvial. Fernandes (2007) destaca que a erosão atua nas cordilheiras, diminuindo a efetividade do isolamento realizado nas salinas. A erosão atua tanto na porção externa quanto na porção interna. A erosão externa, atua de modo mais intenso e, ocorre pela ação das vazantes, que erodem as bordas das cordilheiras, podendo avançar até atingir a salina, onde provocam a dessalinização da salina, devido ao contato com águas de baixo conteúdo salino. O processo interno de erosão, demarcado por reentrâncias existentes na zona praial das salinas, pode resultar na conexão entre lagoas, ou seja, também é capaz de causar a dessalinização das salinas. Assim, a erosão da cordilheira resulta na comunicação entre as salinas e águas de baixo conteúdo salino, acarretando na degradação das salinas. Fernandes (2007) afirma que a degradação das cordilheiras é um processo de aplainamento atuante na Baixa Nhecolândia, em que a erosão é causada pelo avanço das vazantes, erodindo as bordas das cordilheiras e avançando até atingir o interior das salinas.

Furian *et al.* (2013) apontam que o contato atípico dos solos das salinas com as águas das cheias gera a degradação dos solos no entorno das salinas, provocando a lixiviação dos solos, mais intensa nas áreas rebaixadas topograficamente, responsável por diminuir a concentração de Na^+ e cátions no geral, substituindo-os por H^+ e Al^{3+} , resultando na diminuição do pH. Essa incursão das cheias provoca a erosão das cordilheiras e degrada os solos, transformando-os de salino-sódicos em sódicos.

Portanto, os estudos realizados a respeito das lagoas são inconclusivos quanto sua formação e evolução. Existem muitos fatores influenciando a evolução das lagoas e seus efeitos ainda não clara e cientificamente dimensionados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O método de análise das amostras utilizado foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), usado para identificação e análises quanto à morfologia e composição química semi-qualitativa dos sais. As análises foram realizadas em amostras montadas em "*stubs*" (suporte metálico de amostra para MEV). O outro método complementar usado foi a microscopia óptica para identificação das relações texturais da matriz quartzosa através de 2 lâminas petrográficas de frações de sedimentos coletados na zona praial e no fundo da lagoa salina.

4.1 Microscopia Óptica

O microscópio óptico tipo petrográfico foi utilizado para analisar o material coletado nas bordas e no fundo das lagoas salinas, visando caracterizar os grãos quanto à composição, morfologia e grau de arredondamento.

O material de observação são lâminas de pó do material arenoso coletado, que por serem finas e polidas permitem a determinação de suas propriedades ópticas, pois os minerais apresentam a mesma espessura.

4.2 Difractometria de Raios X

Segundo Cullity (1978), o princípio de funcionamento do método de Difração de Raios X (DRX) é a interação entre o feixe de raios X incidente e a amostra cristalina. Essa interação resulta no fenômeno da difração, em que a energia incidente colide elasticamente com os elétrons dos átomos da amostra analisada, sofrendo um desvio em sua trajetória sem perda de energia. Os elétrons da amostra absorvem a energia incidente e se excitam, gerando a emissão de raios X. A energia eletromagnética emitida pode sofrer interferência construtiva ou destrutiva. O arranjo ordenado entre os átomos, a distância entre os planos da estrutura influencia na onda difratada, determinando a identificação da estrutura do mineral.

O mesmo autor aponta que o funcionamento do método está relacionado à incidência de um feixe monocromático pelo difratômetro, que é difratado em um ângulo que depende do espaçamento entre átomos, ou seja, da estrutura cristalina do átomo. Assim a identificação está correlacionada ao comprimento de onda da energia incidente (λ), à ordem de difração

(n), à distância entre planos (d) e ao ângulo de incidência dos raios X (θ), fatores que se relacionam pela Lei de Bragg:

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

As distâncias interplanares e a densidade de elétrons são características específicas e diagnósticas da estrutura cristalina, pois geram uma difração de raios X específica. A identificação é realizada ao comparar as distâncias interplanares e as intensidades das energias difratadas com padrões de referência.

Portanto a técnica de difratometria de raios X é útil na determinação da composição da amostra a partir da identificação da estrutura cristalina da espécie mineral.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

4.3.1 Preparação das amostras

Dedavid *et al.* (2007) aponta que a preparação adequada das amostras garante a confiabilidade dos resultados obtidos. No processo de preparação das amostras para análise sob microscopia eletrônica de varredura é fundamental atentar para limpeza e umidade das amostras. A limpeza dos materiais de manipulação é necessária para evitar contaminação. A amostra deve estar seca e sem materiais voláteis, logo a retirada de umidade é importante, já que gases interferem no vácuo do MEV, desestabilizando o feixe de elétrons. As amostras devem apresentar uma condutibilidade elétrica suficiente para evitar o carregamento de elétrons local.

O processo de preparação das amostras envolveu ainda a fixação da amostra arenosa à fita adesiva de carbono condutora elétrica dupla face que está colada nos *stubs*. Na etapa posterior é soprado ar, através de uma pera, com o objetivo de empurrar os sedimentos que estejam com baixa adesão a fita, fazendo com que se fixem ou sejam expulsas dos *stubs*. As amostras preparadas devem ser guardadas em caixas especiais que evitem contato com pó e contaminantes do ambiente.

Os mesmos autores descrevem ainda que a interação entre o feixe de elétrons e a amostra exige uma boa condutividade elétrica. O sedimento arenoso é um material semicondutor de corrente elétrica, necessita de recobrimento por material condutivo. O processo de recobrimento através de evaporação de carbono, realizado pelo equipamento mostrado na Figura 2, produz uma película fina condutora de eletricidade, de espessura de 20 a 30 nm, sobre a superfície da amostra. Este procedimento é importante para gerar imagens com boa resolução. A evaporação ocorre pelo aquecimento de fibras de carbono a altas temperaturas, posteriormente há o consequente resfriamento e deposição sobre a

superfície da amostra. O carbono se espalha com maior homogeneidade pela amostra, assim é indicado para superfícies com desníveis, tornando-a regular, fato importante para resolução das eletromicrografias e par espectrometrias de raios X (EDS). As amostras montadas e recobertas de carbono são dispostas de modo adequado no suporte de *stubs* do MEV.

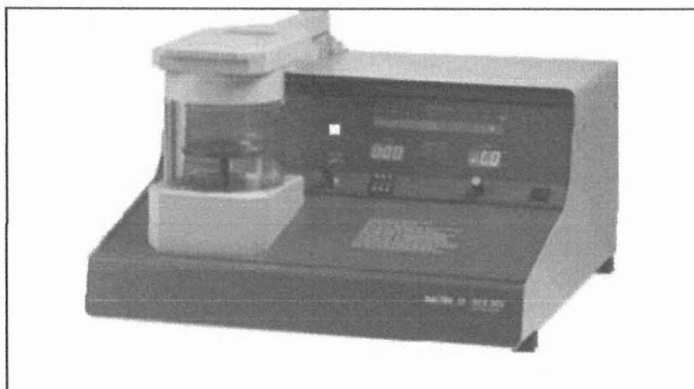


Figura 2- Equipamento usado para recobrimento com carbono sobre amostras não condutoras (Dedavid *et al.*, 2007).

A posição adequada é a melhor orientação do feixe primário em relação ao coletor de elétrons secundários e a vareta de Si (Li) do detector de estado sólido do EDS.

4.3.2 Princípio de Funcionamento da Microscopia Eletrônica de Varredura

A vantagem no uso do MEV é a geração de imagens de alta resolução (ordem de 2 a 5 nm) e micro-análise química. Dedavid *et al.* (2007) aponta que o princípio de funcionamento do MEV se baseia na incidência de um feixe de elétrons que interage com a amostra e emite um sinal gerado por: elétrons Auger, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X e fótons. A incidência de elétrons sobre a amostra causa difusão de parte dos elétrons na amostra, denominado de volume de interação (Fig. 3). Os elétrons que retornam à superfície e são captados são responsáveis pela geração de imagens.

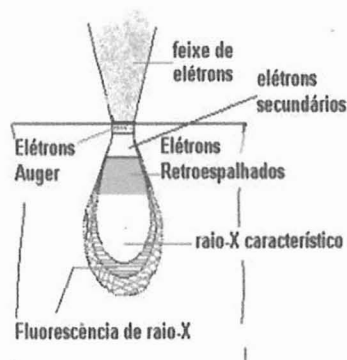


Figura 3: Representação do volume de interação (Kestenbach, 1994).

Mannheimer (2002) aponta que os sinais de interesse são responsáveis por gerarem as seguintes imagens são elétrons secundários, que possuem baixa energia (< 50 eV). Os elétrons secundários tendem a permanecer próximos à superfície, assim formam imagens de alta resolução (3 - 5 nm). E os elétrons retroespalhados, que originam imagens de contraste de composição química (dependente do número atômico). Além de raios X, responsáveis por gerar micro-análises química semi-qualitativas. A micro-análise química verifica a composição química de áreas de até 1 micrômetro de diâmetro através da identificação do comprimento de onda característico dos raios X emitidos pelo átomo da amostra.

E associado ao MEV se utiliza o EDS, detector de energia dispersiva. Maliska (2004) indica que o EDS capta a radiação de raios X e seu respectivo o comprimento de onda, viabilizando a determinação do átomo emissor do sinal. Mannheimer (2002) define os dois tipos de radiação correspondentes ao comprimento de onda dos raios-X: a radiação contínua e a radiação característica do átomo presente. A radiação contínua é gerada pela perda de energia gerada pela desaceleração dos elétrons ao interagirem com a amostra. No espectrograma de energia dispersiva é formado um espectro contínuo de energia, chamado de *background* contínuo. Já a radiação característica é formada pela ionização do átomo, cuja energia é característica para cada elemento, permitindo assim identificar o elemento presente na amostra ao analisar a energia de ionização no espectrograma de raios X.

Maliska (2004) aponta que a análise qualitativa consiste na interpretação do espectrograma de energia dispersiva para identificação do elemento químico presente. Segundo Dedavid *et al.* (2007) a partir da detecção da radiação característica é gerado um espectrograma de raios X, que podem determinar todos os elementos, exceto hidrogênio e os 10 primeiros números atômicos. A radiação captada (abscissa) associada ao número de fótons detectados (ordenada) compõem o espectrograma de raios X. Maliska (2004) indica que o espectrograma é formado por picos característicos e pelo *background* contínuo. A interpretação se baseia na comparação da energia e na posição dos picos com as energias tabeladas para diferentes elementos. A confiabilidade da análise depende da presença de todas as raia de uma família, ou seja, as possíveis energias de transição de camadas ionizadas. A análise deve ser iniciada pelos picos ao final do espectro, pelas famílias de maior energia e melhor resolução, e em seguida identificar todas as raia da família para que não se confunda com o pico de outro elemento. A análise deve considerar apenas os picos de altura 3 vezes superior ao *background* e, atentar para os desvios como picos de escape e soma de picos. Assim é possível identificar qualitativamente os elementos químicos presentes no ponto de incidência do feixe.

5. RESULTADOS

5.1 Descrição das Lâminas

As areias coletadas no fundo e nas bordas das lagoas foram montadas em três lâminas e descritas por microscopia óptica. As areias são constituídas essencialmente de grãos de quartzo e, subordinadamente minerais opacos, zircão e argilominerais. De modo geral, os grãos de quartzo têm cores branco-amarelados, apresentam seleção moderada (Fig. 4), e pelo menos três modas e arredondamento distintos. Grãos mais grossos, que correspondem a 10%, possuem granulação acima de 0,5 mm e formato alongado predominante sobre formato globular. Quanto ao arredondamento são subarredondados a arredondados. Predominam os grãos entre 0,2 e 0,3 mm, com frequência de 50%, cujo formato varia de alongado (predominante), globular, subarredondado além de um menor volume de grãos subangulosos e arredondados. Grãos mais finos possuem granulação entre 0,05 e 0,15 mm, são cerca de 40% dos grãos e, possuem formato predominantemente globular, são subarredondados e arredondados. É importante destacar que os grãos de quartzo se apresentam bastante fraturados (Fig. 5), sendo que as faces possuem fraturas que se prolongam ao longo do grão e se conectam, possuem formato curvilíneo, irregular e, por vezes as fraturas têm marcas de alteração de cor alaranjada ou amarelada, similar a um preenchimento, possivelmente de óxidos/hidróxidos de Fe. Marcas semelhantes ocorrem nas bordas desses grãos e as bordas destacadas por estarem sobrecrecidos em relação às faces cominuídas. As fraturas e bordas sobrecrecidas são resultado direto de processos de dissolução química do quartzo, segundo Almeida *et al.* (2009), nas lagoas salinas em condições de pH > 9, assim as marcas de coloração amarelada e alaranjada podem ser crescimento de minerais aproveitando a dissolução da sílica, possivelmente a precipitação de sais e formação de argilominerais.

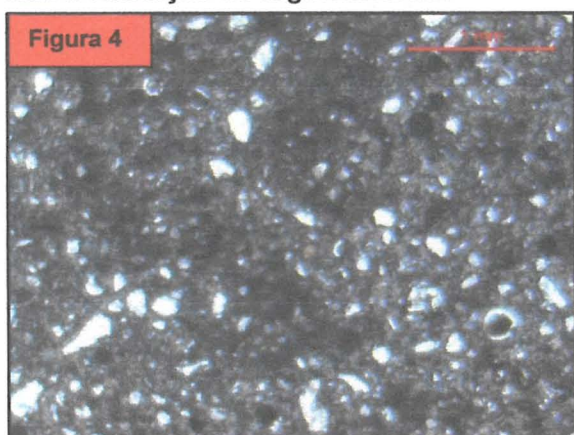


Figura 4 - Imagem da lâmina petrográfica Sal 2, demonstra a abundância de grãos de quartzo e seu grau de arredondamento subarredondado.

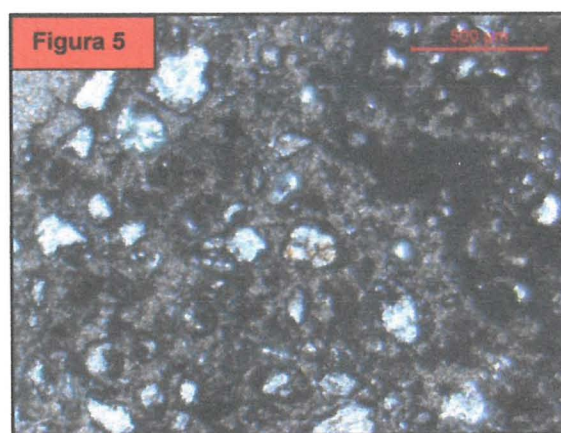


Figura 5 – Imagem da lâmina petrográfica Sal 3, exibindo grãos grossos de quartzo subarredondados e com fraturas.

Os grãos de quartzo correspondem a mais de 95% dos minerais presentes, como acessórios ocorrem zircão, opacos, argilominerais e óxidos/hidróxidos de Fe. O zircão ocorre, principalmente, incluso no quartzo, com formato alongado e subarredondado. Os minerais opacos são subarredondados e, ocorrem como de modo isolado. Estes se apresentam alterados, com bordas manchadas e quase sem birrefringência. Os grãos têm cor marrom-claro a escuro e alaranjada são interpretados como possíveis hidróxidos de Fe, pois mantém a cor com nicóis cruzados ou são isotrópicos, possuindo formato variado, com formato globular predominante sobre irregular e alongado, no geral são subarredondados.

De modo geral, em relação ao formato, predominam os grãos alongados sobre os globulares e quanto ao arredondamento a maioria é subarredondada com poucos grãos subangulosos.

As diferenças entre as 3 lâminas são pequenas, nota-se que a Sal 1 apresenta maior número de grãos fraturados, e os maiores são os mais fraturados; enquanto a Sal 2 diferencia-se por possuir um menor número de grãos fraturados e os grãos de menor tamanho apresentam-se mais fraturados que os maiores; já a lâmina Sal 3 destaca-se por apresentar uma maior proporção de grãos grandes que possuem formato globular como mais frequente e são em sua maioria subarredondados.

Portanto, a partir das feições identificadas nos grãos de quartzo, infere-se que o ambiente das lagoas salinas tem um pH elevado, devido às marcas de corrosão e dissolução química presentes nos grãos de quartzo, ou seja, o pH é superior a 9, fato esse confirmado por dados de Urakawa (2005), cujas medidas demonstram o predomínio de pHs de salinas acima de 9, com máximo de 10,4, condição em que há dissolução química da sílica. Os grãos alongados e globulares subarredondados de quartzo e a seleção moderada demonstram que há maturidade textural, coerente com o transporte fluvial e posterior deposição lacustre. E quanto à mineralogia há o predomínio de quartzo e a presença de minerais opacos, zircão e argilominerais e hidróxidos de Fe, compatível com um sedimento de origem eólica retrabalhado pelo ambiente fluvial.

5.2 Análise das micrografias obtidas por MEV

As areias coletadas no fundo e nas bordas das lagoas foram analisadas por Microscopia de Varredura Eletrônica. As areias são constituídas predominantemente por grãos de quartzo (Fig. 6), minerais alóctones, de origem detrítica, retrabalhados por ação

fluvial. Correspondem aos cristais mais grossos, subarredondados e alongados. Os grãos de quartzo possuem feições como concavidades frequentes em suas faces e planos irregulares, que evidenciam o processo de dissolução química sofrido. O quartzo representa cerca de 70% dos minerais presentes (indicados pelas setas 1 e 2). Associados aos grãos de quartzo alóctones ocorrem minerais autóctones, produtos da precipitação química nessas lagoas, que são os aglomerados de cristais de sais, que consistem em cerca de 30% (indicados pelas setas 3 e 4).

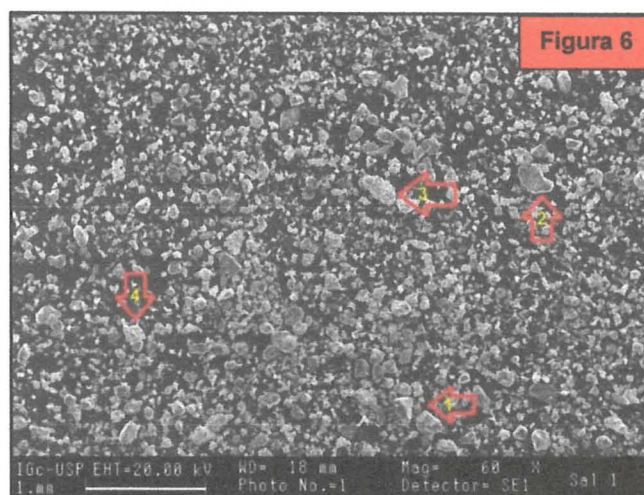


Figura 6 - Eletromicrografia geral obtida por ES com aumento estudado de 60 vezes, que mostra grãos de quartzo (setas 1 e 2), que constituem o sedimento arenoso e em seu entorno aglomerados de sais (setas 3 e 4).

Foram também obtidas eletromicrografias de elétrons retroespalhados com intuito de selecionar grãos de composição diferente. As eletromicrografias de elétrons retroespalhados refletem o número atômico médio do mineral, assim quanto mais claro o grão, maior o número atômico (Z) do elemento componente. A partir da eletromicrografia geral de elétrons retroespalhados (ERE), foram escolhidos três minerais para obtenção de espectros de raios X (Fig. 7), estes foram selecionados pelo formato e ou contraste de brilho e, conseqüentemente se obtém o espectrograma de raios X, método para determinação qualitativa dos elementos químicos existentes em uma região específica.

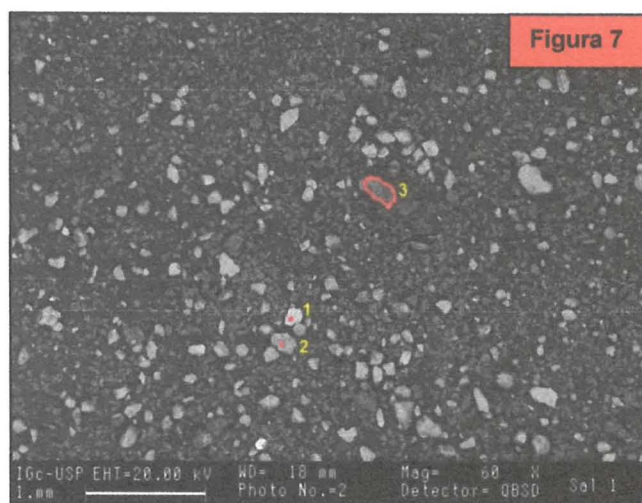


Figura 7 - Eletromicrografia geral obtida por detector de ERE com aumento estudado de 60 vezes, o brilho dos minerais reflete seu número atômico médio, um indicativo de sua composição química. As setas indicam os minerais escolhidos para determinação dos elementos químicos presentes por EDS.

O primeiro mineral escolhido foi um grão que na eletromicrografia de ES apresenta formato subarredondado e faces retilíneas. Já na eletromicrografia de ERE se destaca pela coloração mais clara que os minerais adjacentes. Seu espectrograma (Fig. 8) destaca que o mineral corresponde possivelmente a um grão de quartzo, devido ao pico proeminente de Si, elemento característico da molécula de sílica (SiO_2). Os indícios de que se trata de um grão de quartzo são compatíveis com o formato subarredondado e faces retilíneas, descritas na eletromicrografia de ES. Essas características morfológicas são frequentes em grãos de quartzo.

Associados ocorrem possivelmente argilominerais, evidenciados pelo pico de Al significativo em relação aos demais, além do pico proeminente de Si, elementos constituintes da estrutura básica do mineral (Si, Al e O). Ocorrem como minerais acessórios provavelmente um carbonato de Mg, indicado pelo pico significativo de Mg. Possivelmente sais de K, possivelmente kalicitina ($\text{K}(\text{HCO}_3)$), mineral típico de ambiente salino. Possivelmente ocorre trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bicarbonato de sódio, indicado pelo pico de Na e o pico pouco significativo de Cl. Possivelmente ocorrem Fe e Mn como elementos adsorvidos em complexos orgânicos solúveis ou sob a forma de óxidos/hidróxidos (possível cor ocre de alteração descrita nos grãos de quartzo nas proximidades de fraturas), indicados pelo pico significativo de Fe e pelo pico pouco significativo Mn, evidenciando o predomínio de Fe em relação a Mn. Esses elementos Fe e Mn provavelmente são responsáveis pelo maior brilho apresentado pelo mineral na eletromicrografia de ERE.

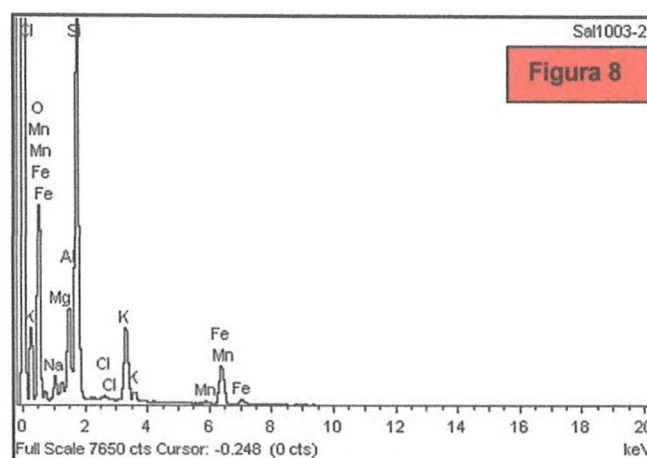


Figura 8 – Espectrograma obtido por EDS mostra que possivelmente se trata de um grão de quartzo associado provavelmente ocorrem argilominerais, carbonato de Mg, kalicinita ($K(HCO_3)$) e, trona ($Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$) e óxidos/hidróxidos de Fe e Mn.

O segundo mineral selecionado é um cristal de cor cinza na eletromicrografia de ERE, cujas cores se tornam mais escuras nas proximidades das bordas. Na eletromicrografia de ES apresenta formato subarredondado e, é possível verificar o crescimento de cristais em sua face superior. O espectrograma de raios X (Fig. 9) indica que se trata possivelmente de um grão de quartzo, devido ao pico pronunciado de Si. O grão de quartzo é o único mineral principal. A possibilidade de o grão corresponder a um cristal de quartzo é compatível com formato subarredondado do grão e com o menor brilho na eletromicrografia de ERE. Como minerais acessórios provavelmente ocorrem argilominerais, evidenciados tanto pelo pico de Si quanto pelo pico significativo de Al, elementos essenciais na estrutura do argilomineral. Ocorre ainda como mineral acessório provavelmente carbonato de Mg, evidenciado pelo pico pouco pronunciado de Mg. Os cristais desenvolvidos sobre a face do grão provavelmente correspondem a cristais de sais. Os sais provavelmente se tratam de trona ($Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$), devido ao pico significativo de Na em relação aos demais, exceto o pico de Si. Possivelmente silvita (KCl), indicada pelos picos proporcionais pouco pronunciados de Cl e K, ânion e cátion monovalentes. O espectrograma indica ainda possivelmente a presença de óxidos/hidróxidos de Fe e Cu ou estes elementos ocorrem na forma adsorvida. A presença destes elementos é apontada pelos picos pouco significativos de Cu e Fe, cátions. Esses óxidos/hidróxidos possivelmente estão presentes nas porções centrais do grão, pois são as áreas mais claras, ou seja, de maior número atômico médio.

Já o terceiro mineral escolhido possui uma cor relativamente mais escura na micrografia de ERE. Analisando a eletromicrografia de ES é possível verificar que o aglomerado de cristais não possui orientação preferencial e apresenta morfologia alongada. A micro-análise foi realizada a partir de uma área que representa quimicamente todo o aglomerado. O espectrograma (Fig. 10) destaca que possivelmente o aglomerado é formado por sais, devido ao pico proeminente de Na, que provavelmente corresponde a trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), espécie mineral predominante. Há coerência entre as feições descritas pela eletromicrografia de ES dos cristais aglomerados e o espectrograma que aponta que os cristais correspondem a sais. No aglomerado possivelmente ocorrem também cloretos, evidenciados pelo pico significativo de Cl, mais pronunciado que o pico dos cátions Na e K, indicando possivelmente halita (NaCl) e silvita (KCl). O pico mais significativo de Cl em relação ao pico de K indica a presença de halita, provavelmente em uma proporção menor que silvita, pois o K se ligaria ao Cl e, apenas o Cl excedente se conectaria ao Na. Ocorrem ainda possivelmente argilominerais, evidenciados pelos picos de Si e Al, que compõem a estrutura básica destes minerais.

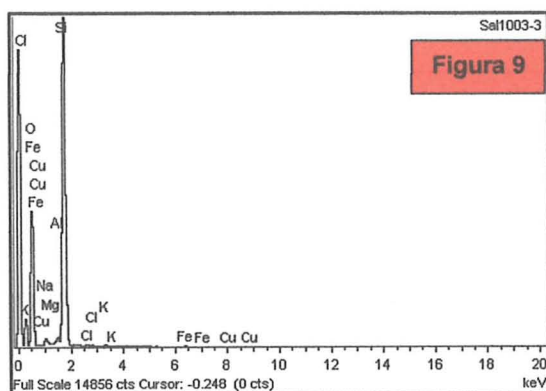


Figura 9 – Espectrograma obtido por EDS destaca que possivelmente se trata de um grão de quartzo associado à argilominerais, trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), silvita (KCl) e óxidos/hidróxidos de Fe e Cu.

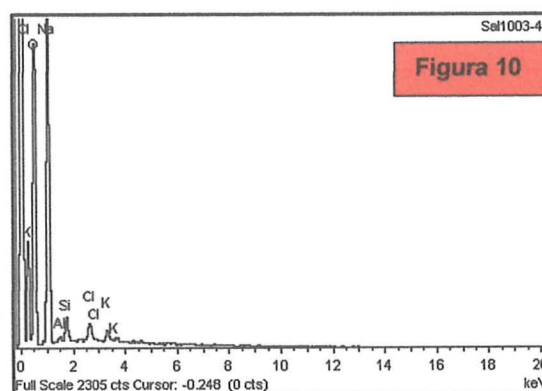


Figura 10 - Espectrograma obtido por EDS indica provavelmente se trata de um aglomerado de sais compostos por trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) predominante sobre halita (NaCl) e silvita (KCl), associado a argilominerais.

Os sais foram produto de investigação, assim as eletromicrografias de detalhe dos aglomerados de sais foram obtidas com intuito de identificar morfologias características e a composição química qualitativa dos mesmos.

Os cristais de sal não apresentam uma orientação principal. De modo geral, não há orientação, verifica-se pela sobreposição de cristais aciculares, que formam pequenos aglomerados sobre o núcleo principal (Fig. 11). E morfologicamente os cristais alongados e lamelares se destacam. Localmente os cristais lamelares formam uma estrutura orientada, em

que há a distinção de planos paralelos entre si, destacados pelas setas 1 e 2. E sobre esses planos orientados há o desenvolvimento de cristais lamelares em uma orientação perpendicular, destacados pela seta 3.

Existem associados aos núcleos principais de sais, concentrações menores, como indicado pela seta 4, também formadas por cristais lamelares e aciculares. Essas concentrações também não possuem orientação, embora assim como ocorre nos núcleos, há porções localizadas em que cristais lamelares se orientam. No entanto, essa aparente orientação não constitui um padrão contínuo, pois ocorrem alterações de constantes de direção entre os cristais de diferentes morfologias, demonstrando que a formação desses núcleos é desordenada e sua geração está relacionada à precipitação, sem aparente controle espacial.

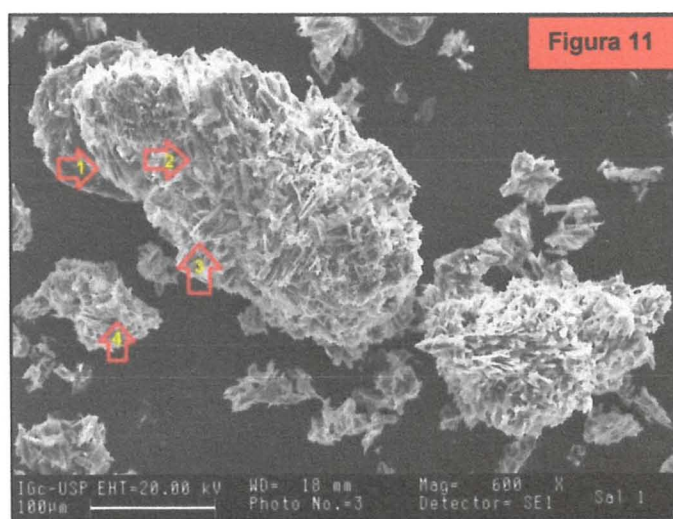


Figura 11 – Eletromicrografia de detalhe dos sais, com aumento estudado de 600 vezes obtida por detector de ES, que destaca a orientação local formada por cristais lamelares. As setas indicam as feições características descritas.

A partir da eletromicrografia de elétrons retroespalhados foram definidos cinco minerais (Fig. 12) para aquisição dos espectrogramas de raios X.

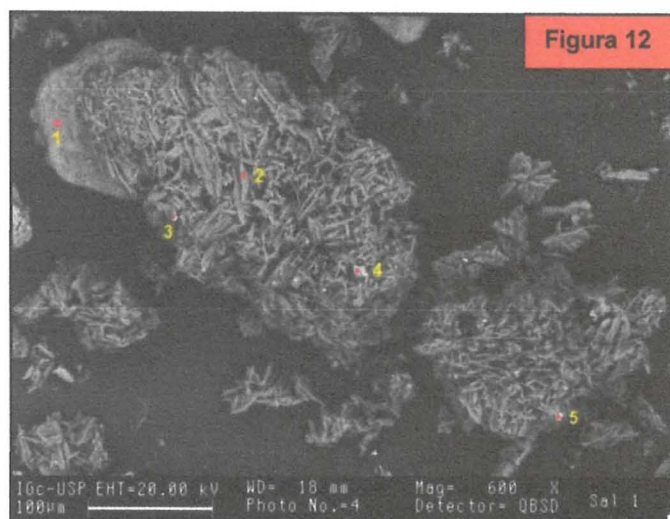


Figura 12 - Eletromicrografia obtida por detector de ERE com aumento estudado de 600 vezes, em destaque os pontos selecionados para micro-análise química semi-qualitativa.

O primeiro mineral escolhido se localiza na região de menor concentração de sais, como indicado na eletromicrografia de ES. Na eletromicrografia de ERE essa região apresenta um brilho um pouco maior que o aglomerado de cristais adjacente. O espectrograma de raios X (Fig.13) indica que possivelmente se trata de um grão de quartzo, indicado pelo pico proeminente de Si. Ocorrem associados como minerais acessórios provavelmente argilominerais, apontados pelos picos significativos de Al em relação aos demais e pelo pico de Si, que indica por meio de cálculos estequiométricos a existência de silício suficiente para formar quartzo e argilominerais. Provavelmente ocorrem também como acessórios cristais de sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), indicada pelo pico pouco significativo de Na em relação ao pico de Si e, silvita (KCl), indicado pelos picos pouco significativos de K, cátion monovalente e, Cl, ânion monovalente. O espectrograma indica ainda a provável presença de óxido/hidróxido de Fe ou o elemento Fe na forma adsorvida, apontado pelo pico pouco significativo de Fe. Provavelmente o elemento Fe é responsável pelo maior brilho dessa porção em relação aos cristais vizinhos.

O segundo mineral escolhido corresponde como indicado pela eletromicrografia de ES a um cristal de morfologia alongada frequente nessa aglomeração de sais, cuja face plana está voltada para imagem facilitando sua identificação. A eletromicrografia de ERE mostra que o cristal possui brilho semelhante aos adjacentes. O espectrograma de raios X (Fig. 14) demonstra que o cristal alongado provavelmente é um sal, indicado pelo pico proeminente de Na, possivelmente corresponde a trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mineral predominante. O espectrograma indica que provavelmente ocorrem como minerais acessórios ocorrem silvita (KCl), indicado pelos picos pouco significativos de K e Cl e, provavelmente halita (NaCl),

evidenciado pelo pico de Cl mais pronunciado em relação ao pico de K, evidenciando a presença de halita, também indicada por cálculos estequiométricos. O espectrograma aponta ainda a provável presença de um grão de quartzo associado ao aglomerado, apontado pelo pico pouco significativo de Si.

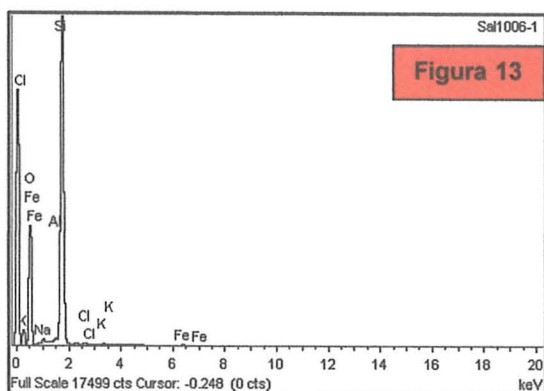


Figura 13 – Espectrograma obtido por EDS aponta que se trata de um grão de quartzo associado à argilominerais e sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e silvita (KCl), além da presença de Fe.

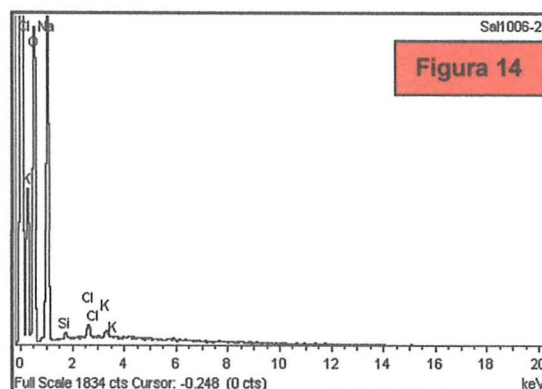


Figura 14 - Espectrograma obtido por EDS que possivelmente se trata de um cristal de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), associado à silvita (KCl), halita (NaCl) e um grão de quartzo.

O terceiro mineral é um cristal que se destaca na eletromicrografia de ERE pela coloração clara e alto brilho. A eletromicrografia de ES demonstra que o cristal apresenta hábito lamelar. O espectrograma de raios X (Fig. 15) indica provavelmente que se trata de sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), evidenciado pelo pico proeminente de Na. Associado ao cristal de trona ocorre possivelmente um óxido de Ba, indicado pelo pico significativo de Ba. O óxido de Ba possivelmente confere o alto brilho verificado na eletromicrografia de ERE. Como minerais acessórios ocorrem provavelmente um grão de quartzo, indicado pelo pico significativo de Si. O espectrograma indica ainda possivelmente a presença de sais de silvita (KCl) e halita (NaCl), apontados pelos picos de Cl, mais pronunciado que o pico de K, indicando a associação do ânion monovalente Cl com os cátions monovalentes K e Na. Também é provável a ocorrência de um carbonato de Ca, inferido a partir do pico de Ca e, possivelmente o cátion Sr, apontado pelo pico pouco significativo de Sr, possivelmente substitui Ca na estrutura do carbonato, devido à similaridade de raios iônicos, Sr^{2+} possui raio iônico de 1,18 Å, enquanto o raio iônico de Ca^{2+} é de 0,99 Å. Ainda provavelmente ocorrem argilominerais, evidenciados pelo pico pouco significativo de Al e pelo pico de Si e, os elementos S e Cu possivelmente ocorrem adsorvidos ou como sulfato de Cu hidratado, mineral neoformado, identificados que possuem picos pouco significativos representam íons adsorvidos.

Enquanto o quarto mineral é um cristal que na eletromicrografia de ERE apresenta um alto brilho em sua face superior e, na eletromicrografia de ES verifica-se que é um cristal de hábito lamelar que apresenta cristais menores desenvolvidos sobre sua face superior. O espectrograma de raios X (Fig. 16) aponta que possivelmente é um grão de quartzo, evidenciado pelo pico proeminente de Si. Associados ao grão de quartzo ocorrem possivelmente argilominerais, indicados pelo pico significativo de Al e pelo proeminente de Si. O espectrograma aponta ainda a possível presença de sais provavelmente de kalcinita ($K(HCO_3)$) predominante sobre silvita (KCl), devido ao pico de K mais pronunciado em relação ao ânion Cl, indicando a existência de K como bicarbonato e cloreto. Assim como silvita (KCl), é provável a presença de sais de trona ($Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$) como minerais acessórios, indicados pelo pico pouco significativo de Na. Verifica-se ainda a provável presença em pequena quantidade de óxido/hidróxido de Fe ou Fe como íon adsorvido, devido ao pico pouco significativo de Fe, elemento responsável pelo maior brilho na eletromicrografia de ERE.

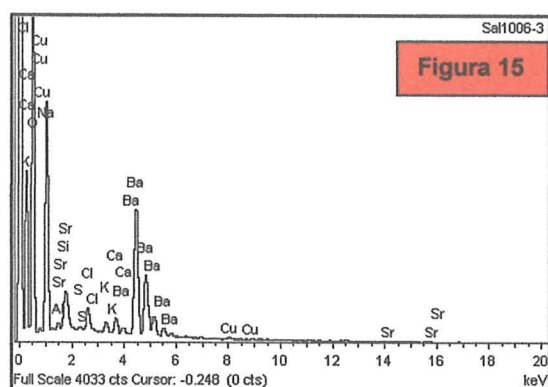


Figura 15 - Espectrograma obtido por EDS que corresponde possivelmente a cristais de trona ($Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$) e associado ocorre óxido de Ba. Ocorrem como minerais acessórios quartzo, silvita (KCl), halita (NaCl), além de carbonato de Ca, argilominerais e os elementos S e Cu adsorvidos.

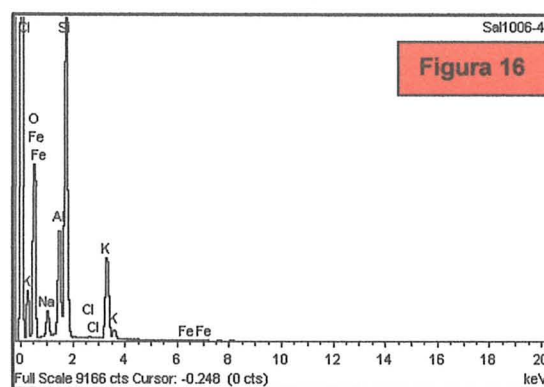


Figura 16 - Espectrograma obtido por EDS demonstra que provavelmente é um grão de quartzo associado à argilominerais, kalcinita ($K(HCO_3)$), trona ($Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$), silvita (KCl) e óxido/hidróxido de Fe.

O quinto mineral selecionado é um cristal que exibe coloração clara e brilho elevado na eletromicrografia de ERE. Enquanto na eletromicrografia de ES o cristal se localiza na borda de um aglomerado de cristais e exibe um formato irregular. O espectrograma de raios X (Fig. 17) possivelmente indica se tratar de um sal de trona ($Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$), evidenciado pelo pico proeminente de Na. Verifica-se a provável existência de um óxido de Ba, evidenciado pelo pico bastante significativo de Ba. O espectrograma demonstra a presença também de um possível grão de quartzo, indicado pelo pico significativo de Si. Como minerais acessórios provavelmente ocorrem argilominerais, devido aos picos significativos de Si e Al e, outro sal associado em menor quantidade, possivelmente silvita

(KCl), indicado pelos picos proporcionais significativos de K e Cl cátion e ânion monovalentes. Há indício ainda da presença de um carbonato de Ca, indicado pelo pico pouco significativo de Ca e, ainda há evidência da existência de possíveis óxidos/hidróxidos de Fe e Cu ou na forma de elementos adsorvidos, indicados pelos picos pouco significativos de Fe e Cu. A presença desses elementos é a provável razão pela qual essa porção possui brilho intenso na eletromicrografia obtida por ERE.

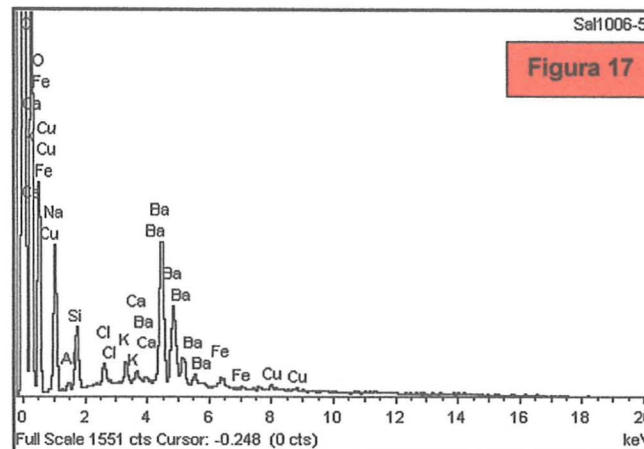


Figura 17 - Espectrograma obtido por EDS indica provavelmente a presença de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), óxido de Ba, quartzo e como acessórios argilominerais, silvita (KCl), carbonato de Ca e óxidos/hidróxidos de Fe e Cu.

A eletromicrografia de ES (Fig. 18) mostra grãos de quartzo de formato subarredondado, aspecto poroso e faces escavadas, ou seja, com marcas de corrosão. Desenvolvem-se sais sobre suas faces (seta 1) e em seu entorno (seta 2), se utilizando de sua estrutura. E se destaca ainda um aglomerado de sais (seta 3), cristais de hábito cúbico (corresponde a um quartzo) e hábito ortorrômbico (seta 4).

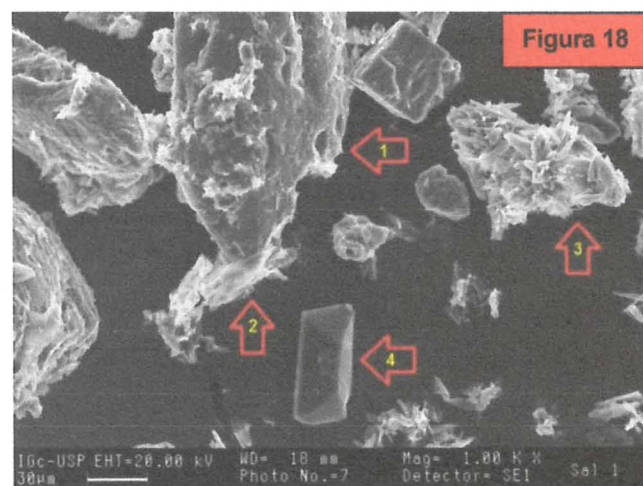


Figura 18 - Eletromicrografia obtida por detector de ES de detalhe com aumento estudado de 1.000 vezes de grãos de quartzo corroídos associados aos aglomerados de sais e cristais de hábito bem desenvolvido.

Realizou-se uma investigação quanto às características morfológicas dos cristais de sais que ocorrem como aglomerados. A figura 19 exhibe em detalhe o arranjo e a morfologia dos sais. É possível observar que os sais de hábito lamelar (seta 1) empilham-se em uma mesma direção, definindo planos sob os quais se formam outros sais de morfologias distintas como alongada (seta 2), elíptica (seta 3) e hábito colunar, que se desenvolvem perpendicularmente sobre o plano orientado formado por cristais lamelares (seta 4). Obteve-se o espectrograma de raios X (Fig. 20) referente a toda a área da Figura 20. O aglomerado corresponde provavelmente a cristais de sais, possivelmente trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), devido ao pico proeminente de Na. O espectrograma aponta que existe possivelmente um grão de quartzo associado ao aglomerado, evidenciado pelo pico significativo de Si. Existem possivelmente como minerais acessórios argilominerais, inferido pelos picos significativos de Si e Al. Existem também provavelmente cristais silvita (KCl), indicados pelos picos de K e Cl, cátion e ânion monovalentes. Há indício da existência de carbonato de Ca, inferido pelo pico pouco significativo de Ca e, possivelmente óxidos/hidróxidos de Fe e Cr ou ocorrem sob a forma de elementos adsorvidos, que apresentam picos muito pouco significativos de Fe e Cr.

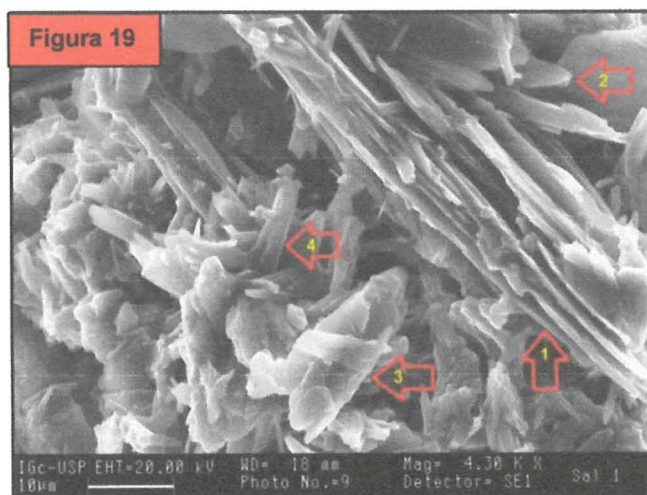


Figura 19 - Eletromicrografia de detalhe do aglomerado de sais obtida por detector de ES com aumento estudado de 4.300 vezes. As setas indicam as morfologias de destaque.

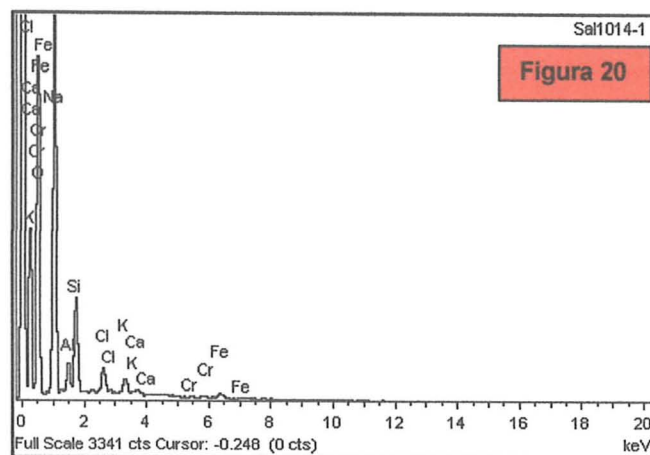


Figura 20 - Espectrograma obtido por EDS na área da eletromicrografia de detalhe do aglomerado, que possivelmente corresponde a trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). E associado ao aglomerado ocorrem provavelmente grãos de quartzo e, como acessórios argilominerais, sais de silvita (KCl), carbonato de Ca e, Fe e Cr possivelmente adsorvidos.

Encontrou-se um cristal de hábito octaédrico, de formato bipiramidal, bem desenvolvido (Fig. 21), em que é possível notar a presença de possíveis sais formados em suas faces. Em contato com aglomerados de sais em sua face superior e inferior. O espectrograma de raios X desse sal (Fig. 22) indica que possivelmente se trata de um carbonato de Ca, devido ao pico proeminente de Ca. Associados ocorrem cristais desenvolvidos sobre as faces e os cristais no entorno do vértice superior, que possivelmente correspondem a cristais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), devido ao pico significativo de Na. O espectrograma evidencia ainda que possivelmente há um grão de quartzo próximo ao carbonato, inferido pelo pico pouco significativo de Si e, possivelmente há um argilomineral associado ao grão de quartzo, apontado pelos picos pouco significativos de Si e Al.

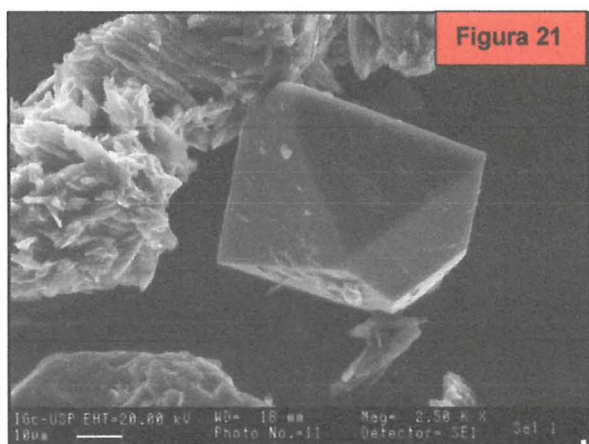


Figura 21 – Eletromicrografia de detalhe do cristal de hábito octaédrico obtida por detector de ES com aumento estudado de 2.500 vezes de aumento.

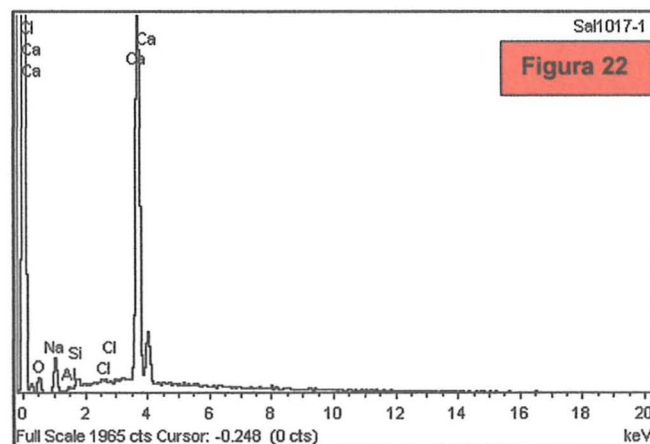


Figura 22 – Espectrograma obtido por EDS que indica que o cristal corresponde possivelmente a um carbonato de Ca associado a cristais de sais provavelmente trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e, ainda é provável que próximo ocorra um grão de quartzo e argilomineral.

A eletromicrografia geral da amostra (Fig. 23), demonstra que os grãos de quartzo apontados pelas setas 1 e 2, representam cerca de 70% dos minerais. Estes grãos se caracterizam pela granulometria grossa, grau de arredondamento predominantemente subarredondado e formato irregular e alongado, além de possuírem marcas frequentes de corrosão, indício de possível dissolução química. Os sais ocorrem como aglomerados de cristais caracterizados pela granulometria fina e morfologia variada. As setas 3 e 4 destacam estes aglomerados, que representam cerca de 30% dos minerais e, se localizam no entorno dos grãos de quartzo.

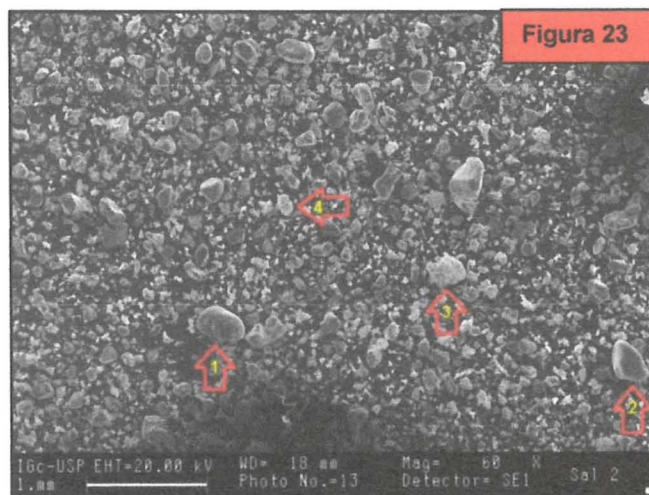


Figura 23 - Eletromicrografia geral da 2ª amostra obtida por ES com aumento estudado de 60 vezes, caracterizada pelo predomínio de grãos de quartzo.

A partir da eletromicrografia de ERE, foram definidos minerais de interesse para análise química semi-qualitativa (Fig. 24), cristais que possuem brilho diferente dos demais ou morfologia destacada.

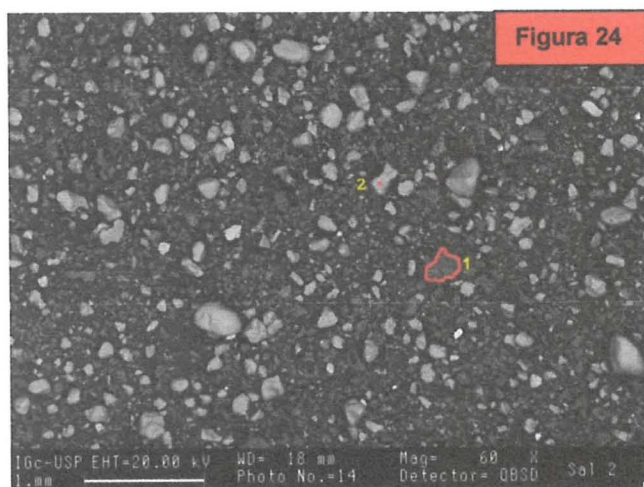
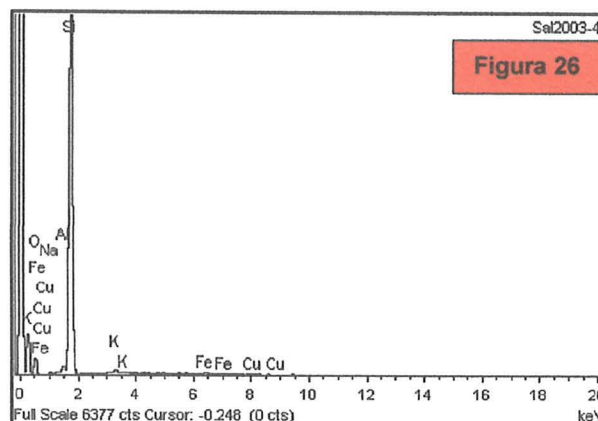
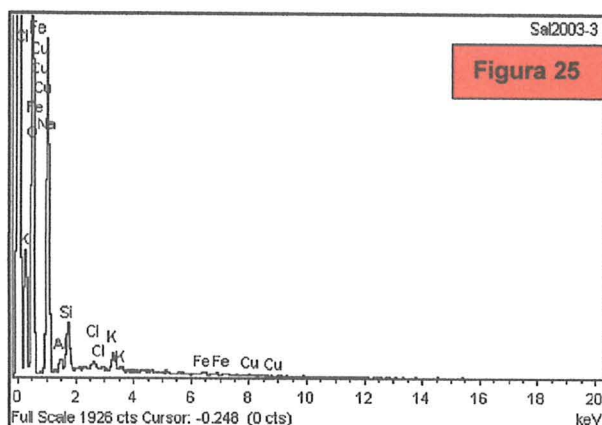


Figura 24 - Eletromicrografia geral obtida por ERE com aumento estudado de 60 vezes, utilizada para escolha de dois pontos para obtenção dos espectrogramas de raios X.

O primeiro ponto é identificado na eletromicrografia de ERE por uma porção de menor brilho e coloração cinza escuro, na qual foi definida uma área para obtenção do espectrograma de raios X (Fig. 25). Verificou-se na eletromicrografia de ES que esta porção corresponde a um aglomerado de cristais de variadas morfologias. O espectrograma demonstra que a composição do aglomerado se trata provavelmente de sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), evidenciado pelo pico proeminente de Na. Há indicação de que no entorno do aglomerado possivelmente ocorre um grão de quartzo, inferido pelo pico significativo de Si e, provavelmente um argilomineral, evidenciado pelos picos significativos de Al e Si e, verificado estequiometricamente pela proporção entre os conteúdos de Si, Al e O (calculado). Também foram detectados provavelmente sais de silvita (KCl), indicado pelos picos proporcionais de K e Cl, cátion e ânion monovalentes. A provável composição do aglomerado indicada pelo espectrograma de trona e silvita é coerente ao modo de coerência dos sais, aglomerados e ao baixo brilho na eletromicrografia de ERE como verificado neste aglomerado. É provável ainda a ocorrência de Fe e Cu, inferidos pelos elementos de picos pouco significativos, Fe e Cu, possivelmente ocorrem como óxidos/hidróxidos ou como elementos adsorvidos.

O segundo mineral escolhido é um grão de granulometria grossa e formato subarredondado na eletromicrografia de ES. Já na eletromicrografia de ERE o grão apresenta coloração cinza escuro, indicando a ausência de elementos de alto número atômico médio. O espectrograma de raios X (Fig. 26) indica que provavelmente é um grão de quartzo, devido ao pico proeminente de Si. A provável composição química é compatível com o formato do grão e com seu brilho pouco acentuado e coloração cinza escuro à composição de um grão de quartzo. Como minerais acessórios ocorrem provavelmente argilominerais, indicados pelos picos de Al e Si. Ocorrem também possivelmente sais desenvolvidos sobre o grão de quartzo, que podem corresponder a kalcinita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$), indicado pelo pico pouco significativo de K e, possivelmente trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), indicada pelo pico pouco significativo de Na. Outro indicativo da ocorrência de sais de bicarbonato é a ausência de Cl. Possivelmente os elementos Fe e Cu, de picos pouco significativos desses cátions bivalentes, provavelmente são íons adsorvidos ou óxidos/hidróxidos.



A varredura continuou pela investigação do aglomerado de sais, obtendo-se eletromicrografias de detalhe por ES (Fig. 27), na qual é possível observar que não há uma orientação preferencial dos cristais e, morfologicamente existem duas modas, sais de morfologia alongada e de hábito lamelar.

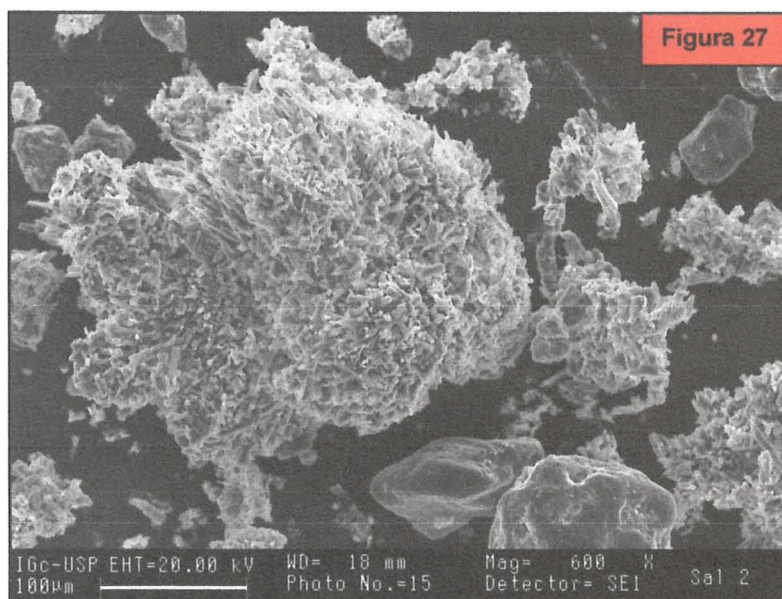


Figura 27 - Eletromicrografia obtida por ES do aglomerado de sais com aumento estudado de 600 vezes, que mostra as morfologias principais descritas anteriormente.

A investigação em relação às morfologias dos sais objetivou a obtenção de uma análise química semi-qualitativa com maior representatividade quanto à morfologia característica dos sais, assim foram utilizadas as eletromicrografias de detalhe do aglomerado

(Fig. 28). As morfologias mais frequentes são os hábitos lamelar e formato cilíndrico alongado. Não há uma orientação preferencial, no entanto, há uma porção côncava, definida por uma orientação fibro-radiada que constitui uma estrutura, que provavelmente corresponde a um sítio deposicional, ou seja, consiste em um local onde os cristais se precipitam. Em relação à composição química, através do espectrograma de raios X (Fig. 29) se evidencia que os cristais são provavelmente sais, trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), indicada pelo pico proeminente de Na. O espectrograma detectou um grão provavelmente de quartzo no entorno do aglomerado, indicado pelo pico significativo de Si. O espectrograma indica a possível presença de minerais acessórios como argilominerais, apontados pelo pico significativo de Al e pelo pico de Si. Há também a provável presença de sais de kalicinita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$) e silvita (KCl) indicados pelo pico de K mais pronunciado que o pico de Cl. Os elementos Fe e Cu, indicados pelos picos muito pouco significativos, possivelmente estão absorvidos ou como óxidos/hidróxidos.

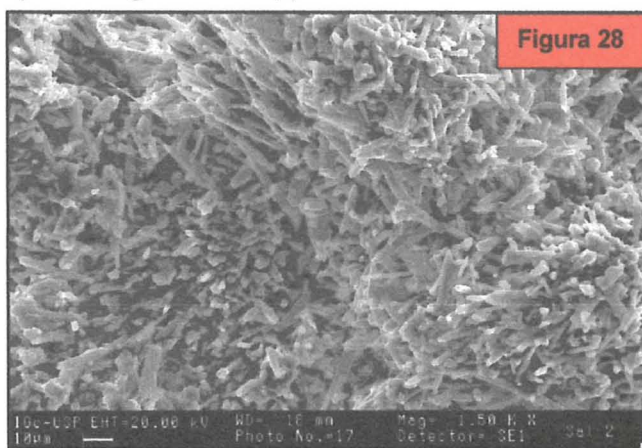


Figura 28 - Eletromicrografia de detalhe obtida por ES com aumento de estudo de 1.500 mil vezes mostra as principais morfologias e sua disposição. Destaca a estrutura côncava presente no centro da figura.

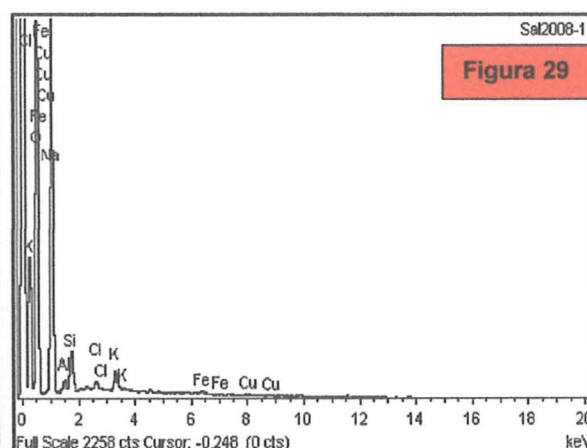


Figura 29 - Espectrograma obtido por EDS destaca que o aglomerado de sais possivelmente é composto por trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e subordinadamente kalicinita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$) e silvita (KCl) e, ocorrem ainda quartzo, argilominerais e compostos de Fe e Cu.

A morfologia destacada na Figura 30 se caracteriza por cristais de hábito lamelar e formato alongado cilíndrico, que ocorrem aglomerados entre si. Outra morfologia de destaque é a de hábito botrioidal, em que os cristais ocorrem aglutinados e, sua pequena dimensão e formato irregular sugerem que são pouco desenvolvidos e foram formados rapidamente. Os sais de hábito botrioidal ocorrem como um aglomerado, no qual de uma única morfologia (separado das demais), sugere que esse padrão aglutinado de cristais placóides é uma morfologia específica de precipitação, possivelmente produto de reprecipitação. A eletromicrografia obtida por ERE (Fig. 31) mostra as duas áreas selecionadas para detecção dos espectrogramas. O espectrograma de raios X (Fig. 32) aponta que os cristais provavelmente correspondem a trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), devido ao pico proeminente de Na.

O aglomerado provavelmente está associado a minerais acessórios como argilominerais, evidenciados pelos picos significativos de Al e Si. Além de outros possíveis sais associados kalicinita ($K(HCO_3)$) e silvita (KCl), apontados pelo pico de K, mais pronunciado que o pico de Cl, evidenciando o excesso de K em relação a Cl, podendo formar assim um cloreto e um bicarbonato de K. É possível ainda que existam compostos formados pelos elementos Fe e Cu, indicados pelos picos pouco significativos de Fe e Cu, detectados provavelmente por estarem adsorvidos ou na forma de óxidos/hidróxidos.

O espectrograma de raios X (Fig. 33) referente aos glomérulos de hábito botrioidal aponta que quimicamente correspondem provavelmente à sílica secundária, devido ao pico proeminente de Si, indicando a provável origem a partir de reprecipitação. Os sais de hábito botrioidal ocorrem provavelmente associados à argilominerais, evidenciados pelos picos significativos de Al e Si. O espectrograma aponta também a presença de cristais de sais desenvolvidos sobre a sílica secundária, provavelmente correspondem a cristais de trona ($Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$), indicada pelo pico significativo de Na. Além de trona, ocorrem sais possivelmente de kalicinita ($K(HCO_3)$) e silvita (KCl), evidenciados pelo pico significativo de K, mais acentuado que o pico de Cl, apontando a existência de um sal formado por K e não constituído por Cl, possivelmente um bicarbonato ($K(HCO_3)$). Há indício da ocorrência de carbonato de Mg como mineral acessório, inferido pelo pico significativo de Mg. Além de sais foi detectada a presença de S, e Cu, elementos provavelmente adsorvidos, apontados por seus picos pouco significativos. Ocorrem ainda óxidos/hidróxidos de Ti, Fe e Mn, indicados pelos picos pouco significativos de seus cátions.

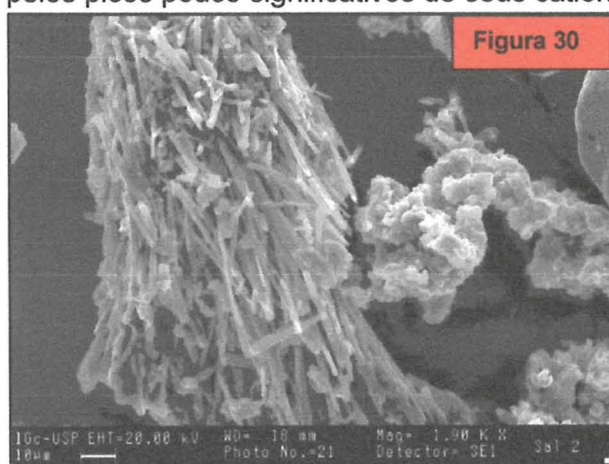


Figura 30 - Eletromicrografia de detalhe dos cristais globulares obtida por ES de aumento de 1.900 vezes destaca a morfologia dos cristais.

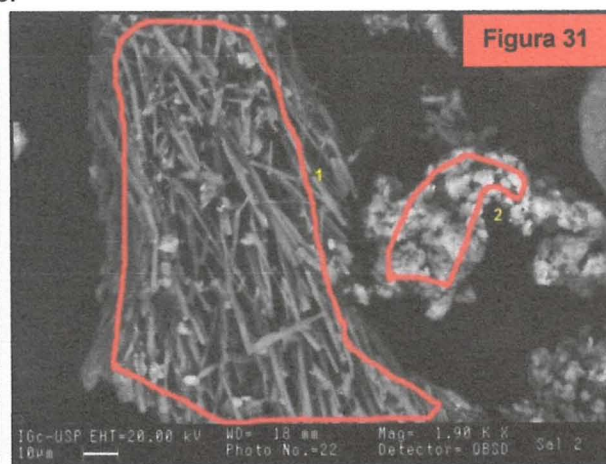


Figura 31 - Eletromicrografia obtida por ERE exibe as duas áreas de detecção para obtenção dos espectrogramas.

Ao comparar quimicamente os aglomerados de morfologia distinta a partir dos seus

respectivos espectrogramas há indícios de que os cristais de formato cilíndrico e hábito lamelar provavelmente são constituídos predominantemente por trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 32), enquanto os glomérulos de hábito botrioidal possivelmente são compostos por sílica secundária (Fig. 33). Assim, os aglomerados de sais apresentam uma morfologia alongada, enquanto o aglomerado de sílica um padrão de cristais aglutinados. Por outro lado, os sais de hábito botrioidal pela indicação do espectrograma sugere ser sílica, mas uma interpretação mais coerente seria de sílica secundária, no entanto o esperado seria se tratar de um sal.

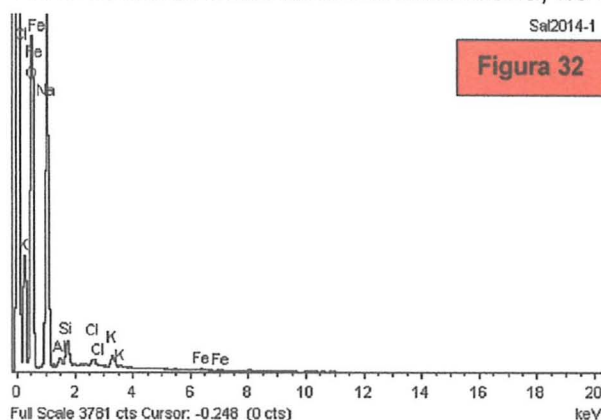


Figura 32 - Espectrograma obtido por EDS do aglomerado de cristais alongados demonstra que possivelmente correspondem a trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kaliginita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$) e silvita (KCl).

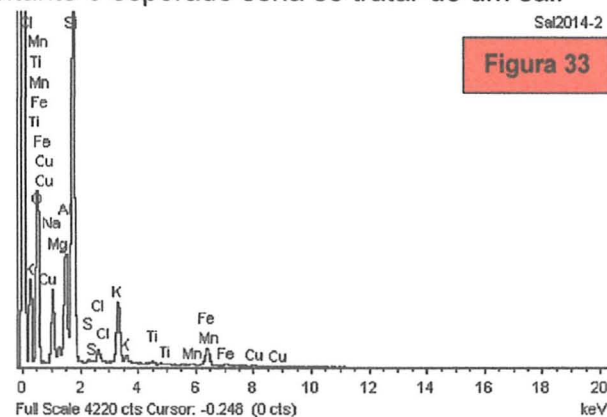


Figura 33 - Espectrograma obtido por EDS do aglomerado de hábito botrioidal compostos por sílica secundária e como acessórios ocorrem argilominerais, carbonato de Mg, trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kaliginita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$), silvita (KCl), S e Cu como elementos adsorvidos e óxidos/ hidróxidos de Fe, Ti e Cu.

A eletromicrografia geral (Fig. 34) demonstra que há o predomínio de grãos provavelmente de quartzo no sedimento arenoso coletado. Os grãos exibem formato subarredondado e esfericidade predominantemente baixa. Além de apresentarem planos irregulares e marcas de corrosão, evidências de dissolução química. Enquanto, os sais ocorrem como aglomerados de cristais. Apresentam formato alongado e se desenvolvem sobre os grãos de quartzo e em seu entorno, ou seja, utilizam a estrutura dos grãos como uma zona de nucleação. Os grãos de quartzo, mais grossos, indicados pelas setas 1 e 2, constituem cerca de 80% dos minerais, enquanto os aglomerados de sais, indicados pelas setas 3 e 4, correspondem a cerca de 20%.

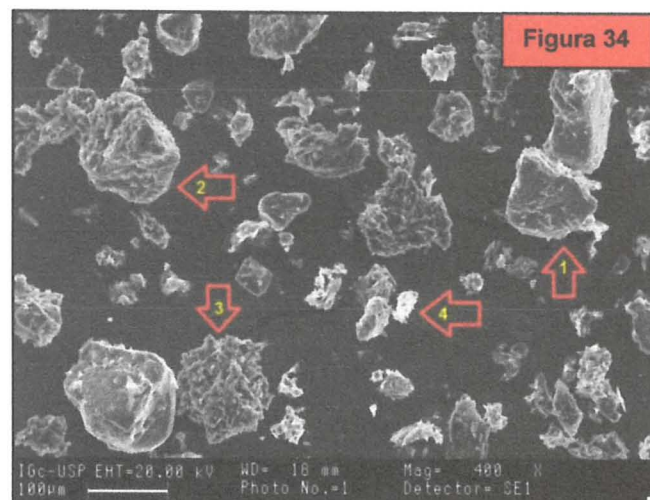


Figura 34 - Eletromicrografia geral da amostra obtida por ES com aumento estudado de 400 vezes, destacando os grãos de quartzo mais grossos e por entre os grãos ocorrem aglomerados de sais.

A eletromicrografia obtida por ERE foi utilizada para detecção de cristais de diferentes composições. Destaque para os grãos maiores e mais claros, que correspondem ao sedimento arenoso, distinguíveis dos aglomerados salinos que possuem um menor brilho e coloração mais escura. Destacam-se também minerais de brilho acentuado e minerais que possuem hábito bem desenvolvido, ambos indicados na eletromicrografia (Fig. 35) utilizada para definir os minerais de interesse para identificação da sua composição química semi-qualitativa.

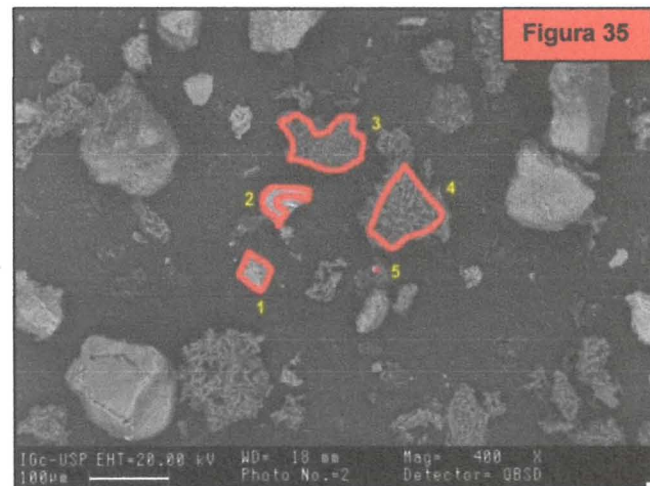
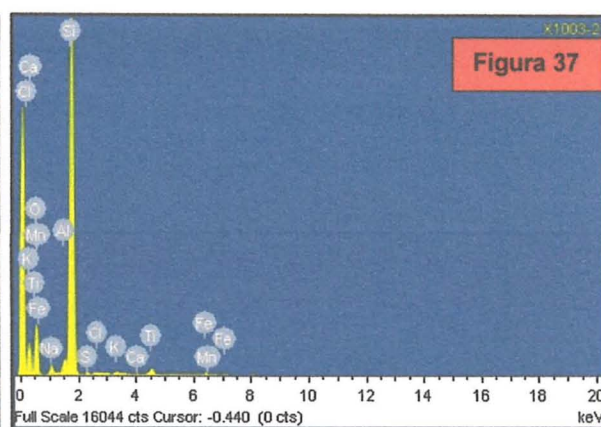
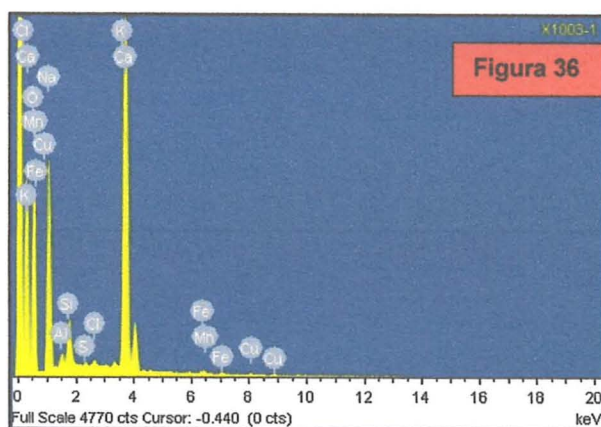


Figura 35 - Eletromicrografia obtida por ERE com aumento estudado de 400 vezes, mostrando a disposição dos minerais de interesse para obtenção da análise química semi-qualitativa por espectrogramas de raios X.

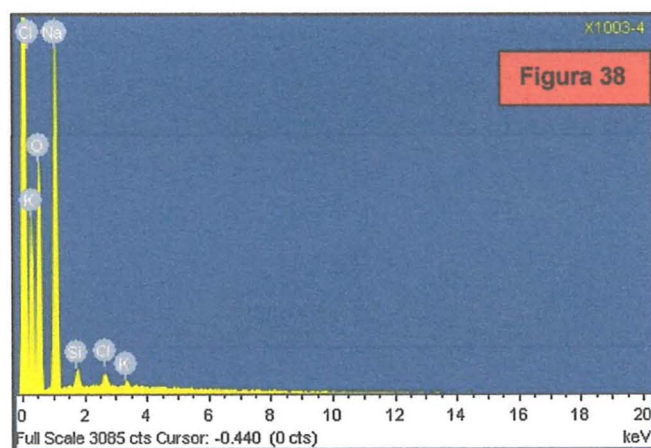
O primeiro mineral escolhido apresenta hábito octaédrico e faces bem desenvolvidas na eletromicrografia de ES. Já na eletromicrografia de ERE o cristal exibe um maior brilho que os aglomerados de cristais, com pontos de intenso brilho. O espectrograma de raios X (Fig.

36) demonstra que possivelmente se trata de um carbonato de Ca, devido ao pico proeminente de Ca. Há indícios de que associado ao carbonato possivelmente ocorre um sal de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), indicado pelo pico significativo de Na. Como minerais acessórios é provável a ocorrência de um provável grão de quartzo próximo ao cristal octaédrico, indicado pelo pico de Si e, possivelmente argilominerais associados ao grão de quartzo, apontados pelos picos de Si e Al. O espectrograma indica ainda a presença de sais provavelmente pertencentes ao aglomerado, silvita (KCl), indicada pelos picos pouco significativos de K e Cl, cátion e ânion monovalente, respectivamente. Em relação aos elementos S, Fe, Mn e Cu indicados pelo espectrograma é possível que ocorram como elementos adsorvidos ou como óxidos/hidróxidos e sulfatos, indicados pelos picos pouco significativos que exibem. Estes elementos provavelmente são responsáveis por conferir alto brilho ao cristal octaédrico na eletromicrografia.

O segundo mineral escolhido é um grão que na eletromicrografia de ES é subarredondado, possui formato irregular, planos irregulares e, se desenvolvem sobre suas faces e em seu entorno cristais de granulação fina e formato alongado. Na eletromicrografia de ERE o grão apresenta uma coloração cinza claro. O espectrograma de raios X (Fig. 37) aponta que possivelmente o grão corresponde a um quartzo, devido ao pico proeminente de Si. A análise é coerente com o formato subarredondado do grão e a presença de planos irregulares. Esse grão está associado a minerais acessórios provavelmente com argilominerais, evidenciado pelo pico de Al e o pico de Si. É provável também a ocorrência de cristais de sais desenvolvidos sobre o grão, possivelmente trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), indicada pelo pico de Na e, possivelmente silvita (KCl), indicado pelos picos proporcionais de K e Cl, cátion e ânion monovalentes. Esses cristais correspondem àqueles presentes sobre e entorno do grão de quartzo. O espectrograma indica ainda a provável presença de carbonato de Ca, apontado pelo pico pouco significativo de Ca e, a presença dos elementos Mn, Fe, Ti e S, indicados pelos picos pouco significativos, possivelmente estão adsorvidos ou sob a forma de óxidos/hidróxidos, exceto S, que pode formar sulfatos. A porção de maior brilho (na eletromicrografia de ERE) no interior do grão provavelmente corresponde a esses elementos de alto número atômico médio.



O terceiro mineral foi selecionado com intuito de identificar os elementos componentes do aglomerado de cristais, que apresentam coloração cinza escuro na eletromicrografia de ERE. A eletromicrografia de ES mostra cristais pertencentes ao aglomerado que possuem hábito lamelar e formato alongado. O espectrograma de raios X (Fig. 38) aponta que os sais provavelmente correspondem a trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), indicada pelo pico proeminente de Na. Como minerais acessórios ocorrem provavelmente silvita (KCl), inferida a partir dos picos de K e Cl, cátions e ânion monovalentes. Além de prováveis sais de halita (NaCl), evidenciados pelo pico mais pronunciado de Cl em relação a K, evidenciando a presença de halita, verificada estequiometricamente. O espectrograma aponta a presença de um provável grão de quartzo próximo ao aglomerado de sais, evidenciado pelo pico de Si.



O quarto ponto escolhido corresponde a um aglomerado de cristais e sua investigação pretende determinar sua composição química. A eletromicrografia de ERE demonstra o aglomerado possui uma coloração cinza escura, ou seja, não possuem elementos de elevado número atômico médio. Na eletromicrografia de ES é possível verificar o formato alongado dos cristais. O espectrograma de raios X (Fig. 39) aponta que o aglomerado é composto provavelmente por sais, com predomínio de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), indicado pelo pico proeminente de Na. É provável a ocorrência de silvita (KCl) e halita (NaCl) como minerais acessórios, evidenciados pelos picos de Cl e K pouco significativos e, devido ao pico mais pronunciado de Cl em relação ao pico de K, é um indício da possível associação de Cl com Na, ou seja, a presença de halita (NaCl), indicada também estequiometricamente pelo conteúdo e proporções de Na, K e Cl. É possível a presença de um grão de quartzo próximo ao aglomerado, indicado pelo pico pouco significativo de Si. A composição determinada de sais de trona predominantemente para o aglomerado é coerente com o brilho apresentado e com a morfologia geral dos cristais.

O quinto mineral selecionado é um mineral de maior brilho na eletromicrografia de ERE no interior do aglomerado de cristais. A eletromicrografia de ES indica que é um aglomerado de cristais finos e alongados. O espectrograma de raios X (Fig. 40) demonstra que o mineral possivelmente corresponde a um grão de quartzo, inferido pelo pico proeminente de Si. Associados como minerais acessórios provavelmente ocorrem argilominerais, indicados pelo pico significativo de Al e o pico de Si. O espectrograma detecta ainda possivelmente os sais do aglomerado associados ao grão de quartzo provavelmente correspondem a sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) predominantemente e, possivelmente subordinada ocorre silvita (KCl), evidenciada pelos picos pouco significativos de K e Cl, cátion e ânion monovalentes. Há indícios da possível ocorrência de Cu, indicado pelo pico pouco significativo, que pode ocorrer como óxido/hidróxido ou como elemento adsorvido. O espectrograma é indicativo de que o grão de quartzo serve de ponto de nucleação e desenvolvimento para os sais, que provavelmente correspondem aos cristais presentes na porção superior do grão de quartzo.

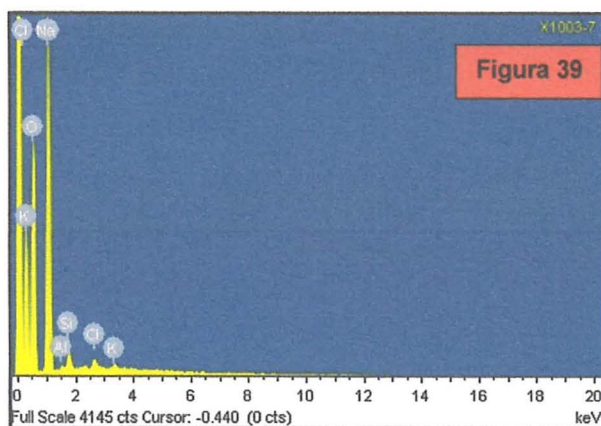


Figura 39 - Espectrograma obtido por EDS aponta que o aglomerado possivelmente é formado pelo predomínio de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Associados como minerais acessórios provavelmente ocorrem silvita (KCl) e halita (NaCl), além de um grão de quartzo.

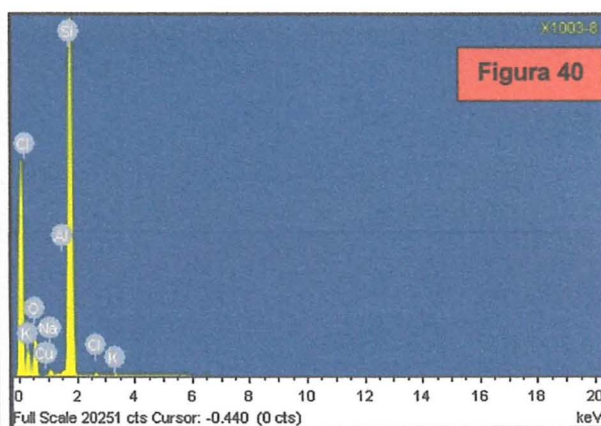


Figura 40 - Espectrograma obtido por EDS indica que provavelmente é um grão de quartzo, associado a minerais acessórios possivelmente como argilominerais e sais, trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e silvita (KCl). Além de Cu como possível elemento adsorvido.

A eletromicrografia obtida por ES (Fig. 41) destaca um cristal de formato cilíndrico, acicular associado aos aglomerados de cristais, indicando que se utilizam de sua estrutura como zona de nucleação. O grão mais grosso, subarredondado, provavelmente corresponde a um quartzo. Há a presença de diversos cristais de variadas morfologias sobre as faces do grão de quartzo, ou seja, também serve como zona de nucleação para esses cristais.

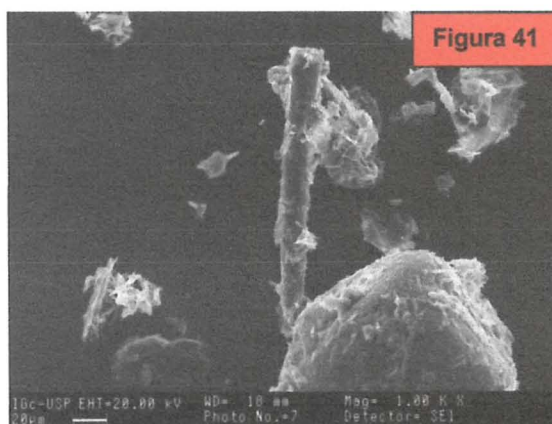


Figura 41 - Eletromicrografia obtida por ES com aumento estudado de 1.000 vezes destacando um cristal cilíndrico acicular envolto por cristais finos sobre suas bordas.

A eletromicrografia obtida por ES (Fig. 42) mostra em detalhe o cristal de formato cilíndrico, acicular e o aglomerado de cristais que se desenvolve sobre sua estrutura. Os cristais de granulação fina têm formato acicular, lamelar e alongado e, no geral são extremamente finos, tanto é que possuem aspecto de transparência. A eletromicrografia obtida por ERE indica que o cristal de formato acicular possui maior peso atômico que o aglomerado, que possui uma pequena heterogeneidade, com porções pequenas e esparsas de maior brilho. Essa eletromicrografia de ERE (Fig. 43) foi utilizada como referência para escolha de pontos para obtenção do espectrograma de raios X.

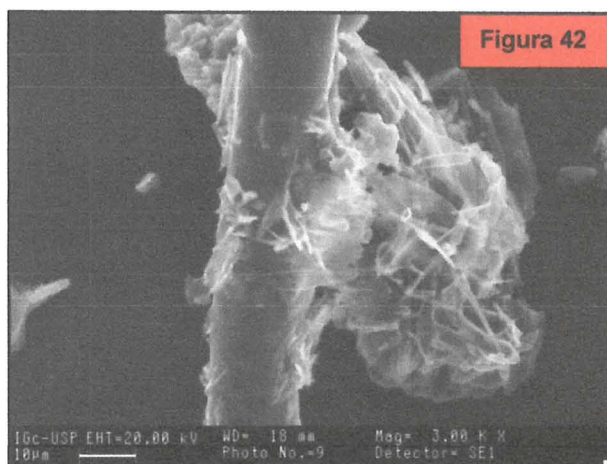


Figura 42 - Eletromicrografia obtida por ES de detalhe com aumento estudado de 3.000 vezes do cristal de formato acicular e o aglomerado de cristais finos associados.

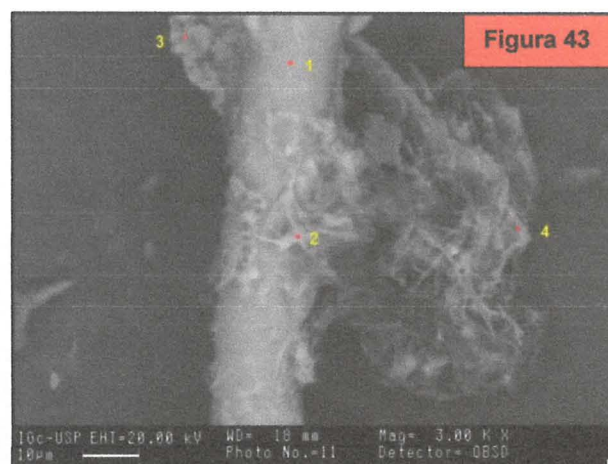


Figura 43 - Eletromicrografia obtida por ERE de detalhe com aumento estudado de 3.000 vezes mostra os pontos selecionados para obtenção do espectrograma de raios X.

O primeiro ponto a ser analisado se localiza no centro do cristal acicular. O espectrograma de raios X (Fig. 44) demonstra que o cristal provavelmente corresponde a sílica secundária, evidenciado pelo pico proeminente de Si. Associados como minerais acessórios provavelmente ocorrem argilominerais, indicados pelos picos de Si e Al e, nas bordas possivelmente os cristais correspondem a sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e silvita (KCl), indicados pelos picos pouco significativos de Na e K, cátion monovalente e Cl, ânion monovalente.

O segundo ponto escolhido visa determinar a composição do aglomerado de sais desenvolvido sobre o cristal principal. O espectrograma de raios X (Fig. 45) indica provavelmente a presença de sílica secundária, evidenciada pelo pico proeminente de Si. Os cristais associados possivelmente se tratam de sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), indicado pelo pico significativo de Na. Ocorrem ainda como minerais acessórios ao aglomerado provavelmente silvita (KCl) e halita (NaCl), indicados respectivamente pelos picos de K e Cl,

como o pico de Cl é mais pronunciado que o pico de K, é possível inferir a presença de halita, também verificada por cálculos estequiométricos. É provável a ocorrência ainda de óxidos/hidróxidos ou sulfatos de Fe e Cu ou como elementos adsorvidos, apontados pelos picos pouco significativos desses elementos.

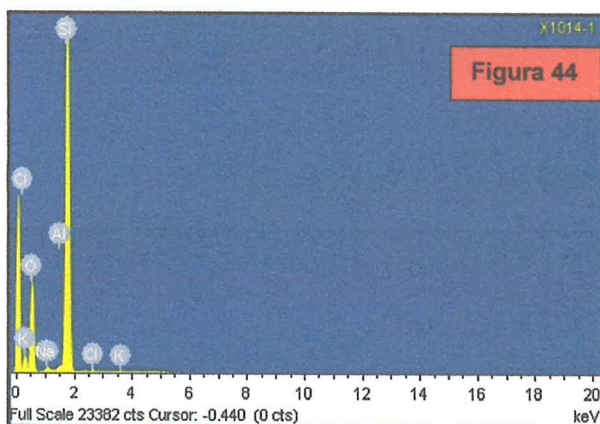


Figura 44 - Espectrograma obtido por EDS aponta que o cristal acicular provavelmente se trata de sílica secundária associada possivelmente a argilominerais e cristais de sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e silvita (KCl).

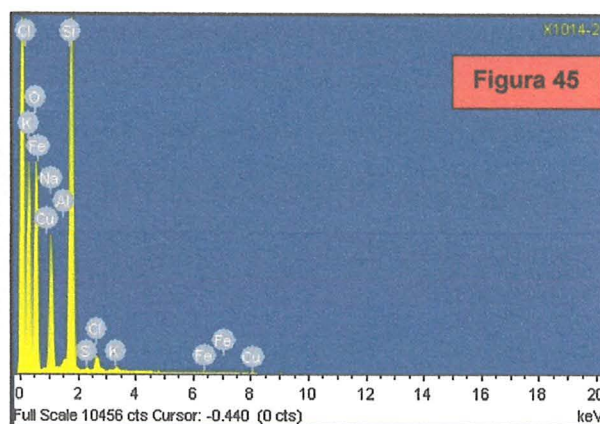


Figura 45 - Espectrograma obtido por EDS aponta que provavelmente o aglomerado de cristais associado à sílica secundária é formado por sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) predominante, halita (NaCl) e silvita (KCl) e, é provável que existam elementos S, Fe e Cu adsorvidos.

O terceiro ponto selecionado corresponde à porção de maior brilho na eletromicrografia de ERE do aglomerado de cristais próximo ao cristal acicular. O espectrograma de raios X (Fig. 46) aponta que o aglomerado de cristais está provavelmente sobre um cristal de sílica secundária, devido ao pico proeminente de Si. Enquanto o aglomerado, provavelmente é formado por sais com predomínio de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), indicado pelo pico significativo de Na. É provável que associados aos cristais de trona ocorram subordinadamente cristais de silvita (KCl), indicada pelo picos proporcionais de K e Cl, cátion e ânion monovalentes. Provavelmente ocorrem argilominerais como minerais acessórios, apontados pelos picos de Al e Si. O espectrograma aponta ainda a possível ocorrência dos elementos Fe, Mn Cu e S que podem ocorrer adsorvidos ou como óxidos/hidróxidos e sulfatos, devido a seus picos pouco significativos. Estes elementos são responsáveis pela região de maior brilho na eletromicrografia de ERE, devido à presença de Ti e Fe, elementos de alto peso atômico médio.

O quarto ponto selecionado se localiza em uma porção de baixo brilho na eletromicrografia de ERE e na eletromicrografia de ES é possível verificar que os cristais do aglomerado afastado do cristal de sílica secundária são bem finos. O espectrograma de raios X (Fig. 47) indica que os cristais associados ao cristal acicular provavelmente correspondem a sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) predominante, indicada pelo pico proeminente de Na. A composição do cristal principal provavelmente correspondente à sílica secundária, apontada pelo pico significativo de Si. Associados aos prováveis sais e sílica secundária, possivelmente ocorrem como minerais acessórios argilominerais, indicados pelo pico significativo de Al e ao pico de Si, elementos básicos em sua estrutura. É possível a ocorrência de outras espécies de sais associados aos cristais de trona como halita (NaCl) predominante sobre silvita (KCl), evidenciado pelo pico mais significativo de Cl em relação a K, indicando a formação de halita devido ao pico proeminente de Na.

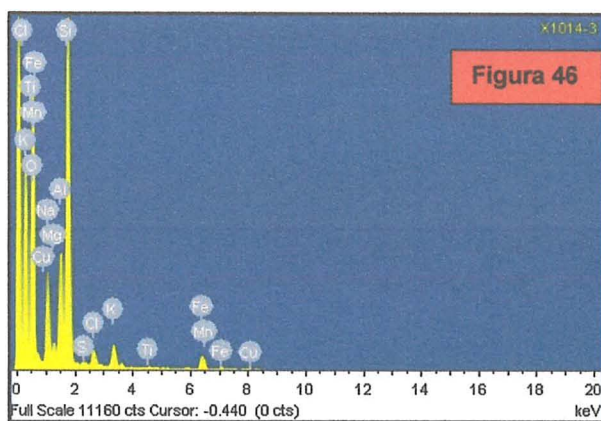


Figura 46 - Espectrograma obtido por EDS indica que o aglomerado provavelmente está sobre o cristal de sílica secundária e, é composto possivelmente por cristais de sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e silvita (KCl). Associados provavelmente a argilominerais e óxidos/hidróxidos de Fe, Ti e Mn.

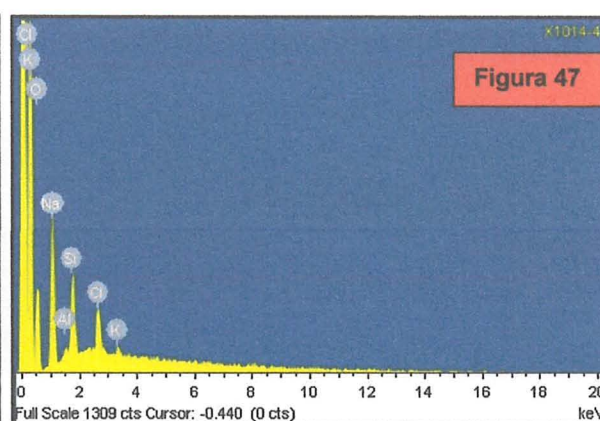


Figura 47 - Espectrograma obtido por EDS aponta que o aglomerado provavelmente é formado por sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) predominantemente, associada ao cristal provavelmente de sílica secundária. Os prováveis minerais acessórios são argilominerais e sais de halita (NaCl) e silvita (KCl).

5.3 Difratometria de Raios X

A amostra coletada em uma lagoa salina foi submetida à análise por difratometria de raios X. O difratograma de raios X (Fig. 48) aponta as espécies minerais detectadas na amostra. Os picos proeminentes de cor vermelha correspondem provavelmente a quartzo (SiO_2), componente principal do sedimento arenoso das lagoas. Os picos menos significativos de cor azul provavelmente correspondem ao sal de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Esse sal é produto de precipitação química nas lagoas salinas em meio aos grãos do sedimento. Os picos pouco significativos de cor verde claro apontam a presença de titanita/rutilo, minerais cuja estrutura cristalina é semelhante. Estes cristais de elementos pesados como Ti são

alóctones. Os picos menos significativos de cor rosa claro se tratam de ilita, um argilomineral composto por Si, Al, O, K, Mg e Fe. Os argilominerais são minerais neoformados, frequentemente associados à matriz de grãos de quartzo, compostos fundamentalmente por Si, Al e O.

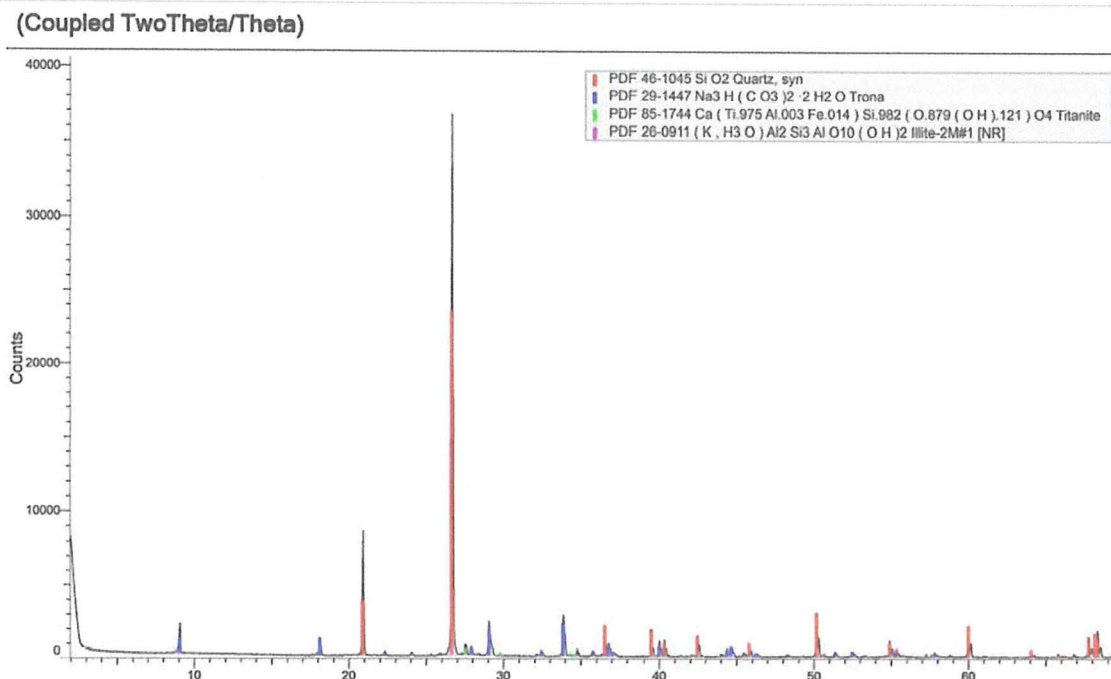


Figura 48 - Difratoograma de raios X demonstra o predomínio de grãos de quartzo na amostra e a presença de sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), um mineral composto por Ti, cuja estrutura indica que se trata de titanita/rutilo e um argilomineral, ilita, composto por Si, Al e K.

O resultado do difratograma correlacionado às análises semi-qualitativas por espectrometria de raios X, fornecem dados importantes quanto a possível composição química dos sais presentes na lagoa salina.

6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 Discussão sobre o sedimento

O sedimento depositado nas lagoas provém de depósitos fluviais e eólicos, ou seja, são grãos subarredondados a arredondados. O transporte fluvial, agente principal, é responsável pelo retrabalhamento e consequentemente pelo arredondamento de grãos.

O sedimento arenoso coletado no fundo e nas bordas das lagoas é composto por areias de granulometria fina e bem selecionada. O sedimento foi analisado através de eletromicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A análise indica que o

sedimento é composto predominantemente por grãos subarredondados, grossos, alongados e fraturados de quartzo. E as fraturas dos grãos de quartzo, descritas através do microscópio petrográfico, são descontínuas e não são interconectadas, frequentes nas bordas dos grãos, que correspondem a marcas de corrosão. Nas eletromicrografias os grãos de quartzo exibem planos fraturados, que são descontínuos e expõem porções mais internas dos grãos. Frequentes também grãos que exibem cavidades em suas faces e vazios, que correspondem também a marcas de corrosão. Santos & Sígolo (2017) indicam que a corrosão é resultado da dissolução química de sílica. A sílica é dissolvida sob $\text{pH} > 9$, condição atingida nas lagoas salinas. Assim, é inferida a influência do ambiente de deposição, as lagoas salinas, nos sedimentos depositados, devido às condições de elevada alcalinidade existente nas salinas.

Assim, com as condições favoráveis à dissolução de sílica, há o aumento de sílica dissolvida na água em condições de saturação de sílica, ocorre precipitação de sílica, formando provavelmente sílica secundária amorfa, possivelmente calcedônia. As análises semi-qualitativas dos espectrogramas evidenciam que o cristal acicular apresenta composição correspondente à sílica e, considerando o formato acicular do cristal, atípico para um grão de origem sedimentar retrabalhado, caracterizado pelo formato subarredondado, provavelmente se trata de sílica secundária. Além dos cristais de hábito botrioidal, também correspondem a sílica secundária, possivelmente é produto de reprecipitação. A dissolução do sedimento quartzoso gera o aumento da concentração de sílica e, no período de seca, há a saturação em sílica ocasionando sua precipitação química como mineral neoformado.

6.2 Discussão sobre as análises semi-qualitativas

Em relação às análises dos espectrogramas é preciso ponderar alguns fatores. Os possíveis minerais foram sugeridos com base nos conteúdos inferidos pelos picos dos espectrogramas obtidos por EDS. Os picos proeminentes e significativos frequentemente apontam a composição do mineral analisado, enquanto os picos menos significativos provavelmente representam minerais acessórios ou minerais das proximidades, em associação com o mineral principal analisado.

Em relação aos elementos analisados no espectrograma, o elemento carbono não é identificado pelo software já que informamos o mesmo sobre a presença do recobrimento com este elemento químico. O recobrimento de carbono causa um enviesamento, superestimando o conteúdo de C presente na amostra. Portanto, não é possível a partir dos espectrogramas excluir a presença de C no ponto analisado. O elemento oxigênio (O) no espectrograma apresenta dificuldades quanto a sua discriminação. O pico K_{α} do elemento O possui baixa

energia (0,525 KeV), região do espectro em que há sobreposições de picos e interferência no sinal devido a presença de outros elementos químicos na mesma faixa de energia dispersiva de Raios X. Assim, o elemento químico O foi calculado estequiometricamente ao invés de medido.

A interpretação da provável presença de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), um bicarbonato de sódio hidratado, como sal predominante nos aglomerados, se baseia na análise semi-qualitativa usando o EDS, em que os picos proeminentes de Na, indicam uma composição rica em sódio. Os cálculos estequiométricos entre os conteúdos de Na e O sugerem a associação entre ambos os elementos. Apesar da ausência da indicação sobre o conteúdo de C, a análise semi-qualitativa por EDS comparada ao resultado da difratometria de raios X (DRX), aponta a presença de um bicarbonato de sódio associado à matriz quartzosa.

Os teores relacionados aos picos proeminentes de K em relação ao ânion monovalente Cl evidenciam a presença de outro mineral rico em potássio. É possível que o comportamento geoquímico dos elementos K e Na seja semelhante, ou seja, ambos se ligam ao ânion Cl. Assim, o conteúdo de K em excesso, se ligaria também ao bicarbonato, formando kalicitina ($\text{K}(\text{HCO}_3)$).

A ocorrência de halita (NaCl) e silvita (KCl) associados está associada ao alto conteúdo de Na, indicado pelo alto teor de Na. Os cálculos estequiométricos indicam que Na está ligado ao O calculado e, ainda há um excesso de Na, que provavelmente se liga ao cloro, indicado pelo pico mais significativo de Cl em relação ao K. Os cálculos estequiométricos também indicam que o K se liga ao Cl e, o excesso de Cl se liga ao excesso de Na em proporções semelhantes, sugerindo a presença de trona predominante e subordinadas à halita (NaCl) e silvita (KCl).

A interpretação a respeito da presença de argilominerais em espectrogramas cujos picos de Al são pouco significativos está relacionada à ocorrência desses minerais como neoformados e acessórios nos sedimentos arenosos. Assim, o pico de maior significância de Si, corresponde à presença de quartzo. Logo, devido ao pico de Al, infere-se que um menor conteúdo de Si e O seja necessária para constituir os prováveis argilominerais associados como acessórios, principalmente, aos grãos de quartzo.

Em relação aos elementos de maior número atômico (Fe, Mn, Cu), estes são indicados frequentemente por picos pouco significativos. O baixo conteúdo em análises de grãos de quartzo e aglomerados de cristais de sais se deve a sua ocorrência como complexos orgânicos metálicos solúveis (sob a forma adsorvida), assim não necessariamente formam minerais neoformados como óxidos/hidróxidos.

6.3 Discussão sobre os sais

Os cristais de sais ocorrem frequentemente como cristais finos, aglutinados, sobrecrecidos entre si, formando um aglomerado de cristais de morfologias variadas. Nesses aglomerados não há um padrão de distribuição de morfologias e não há orientação dos cristais. A desorientação é compatível com a formação desses cristais, gerados por precipitação química, devido à saturação da água em seus elementos constituintes. Assim, os cristais gerados por precipitação química são originados por núcleos, que se formam e há o crescimento dos cristais se houver espaço e conteúdo de sais suficientes para seu desenvolvimento.

O formato dos sais não é condicionado apenas pelo hábito dos prováveis minerais sugeridos, depende também das condições de nucleação e crescimento no ambiente de formação. Nas lagoas salinas a nucleação está diretamente ligada à concentração dos solutos e a sua saturação bem como diante dos períodos de estiagem que se prolongam por meses e levam a condições de evapo-transpiração extremas. Os sais são precipitados em condições não ideais, ou seja, a nucleação pode ser interrompida, assim a morfologia dos sais não retrata o hábito do respectivo mineral sugerido na identificação.

Os sais não se apresentam bem desenvolvidos e bem formados, pois esses sais não estão em condições ideais de precipitação. A pluviosidade eventual no período de estiagem pode vir a diminuir as concentrações dos solutos, impedindo a saturação e interrompendo a nucleação. Portanto, é coerente o fato dos sais originados nas salinas não exibirem hábitos bem desenvolvidos e sim, morfologias predominantemente alongadas.

Em condições ideais, a nucleação é favorecida pela saturação de solutos nas salinas impulsionada pelo processo de evaporação. Assim, se houver espaço e tempo suficientes para o crescimento, os sais se desenvolvem em seu sistema cristalino, no caso de halita e silvita que originam hábitos cúbicos, isométricos.

O fato dos sais se desenvolverem em um ambiente natural indica que os sais de halita e silvita de hábito cúbico, ocorrem mais frequentemente como morfologias alongadas. Essa morfologia é consequência direta do fato da nucleação não ser favorecida, assim o cristal isométrico desenvolve-se em apenas uma direção pela ausência de nucleação.

Quanto à morfologia, Santos & Sígolo (2017) destacam os hábitos placóides, aciculares e, os formatos cilíndricos alongados e alongados de secção basal quadrada como mais frequentes nos cristais pertencentes aos aglomerados. Esses cristais de diferentes morfologias ocorrem aglomerados entre si. Os mesmos autores apontam que os cristais de morfologia alongada predominam e, existem poucos cristais isomórficos, de hábito cúbico,

que se apresentam como cristais isolados em meio ao aglomerado como cristais de granulação fina, envolto por cristais de morfologia alongada e botrioidal.

Os mesmos autores destacam a presença de estruturas côncavas de padrão fibro-radiado, formado por diversas morfologias, principalmente alongadas, que possivelmente a estrutura côncava se trata de um molde de uma alga (organismo abundante nas salinas), provavelmente corresponde a uma zona de nucleação, em que os sais possivelmente utilizaram a estrutura da alga para sua formação.

Os cristais de diferentes morfologias ocorrem aglomerados entre si, sem orientação preferencial. As morfologias mais frequentes são os hábitos lamelares, aciculares e placóides e, os formatos cilíndricos alongados. Com menor frequência ocorrem cristais de hábito colunar e formato elíptico.

Em relação à suposta composição química dos sais, as análises semi-qualitativas evidenciam a existência de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) detectada em DRX, e subordinadamente halita (NaCl), silvita (KCl) e kalicinita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$). Os sais ocorrem frequentemente como aglomerados de cristais, que se desenvolvem no entorno de grãos de quartzo. Nos aglomerados existem diversas morfologias, porém há o predomínio da morfologia alongada. O provável predomínio de trona é evidenciado pelos picos de Na proeminentes em relação aos demais e, devido aos picos menos significativos de K e Cl, outros elementos constituintes dos sais. Esses sais ocorrem também, em menor quantidade, desenvolvidos sobre grãos de quartzo e cristais grossos como carbonatos (não identificados de forma concreta). O crescimento sobre outros minerais é interpretado como uma zona de nucleação, ou seja, os núcleos de sais se desenvolvem sobre esses cristais cuja estrutura serve como base para o crescimento de sais.

Os espectrogramas demonstram que os sais são predominantemente trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e subordinadamente silvita (KCl), halita (NaCl) e kalicinita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$). Os sais ocorrem frequentemente associados a grãos de quartzo como cristais desenvolvidos sobre suas faces e, principalmente, como aglomerados de cristais de diversas morfologias no entorno de grãos de quartzo.

A tabela correlaciona os elementos detectados pelo espectrograma de raios X.

Espectrograma	Elementos	Prováveis espécies minerais
Sal1003-2	Si, Al, Mg, K, Cl, Fe, Mn	Principal: quartzo Acessórios: argilomineral, carbonato de Mg, kalicinita e óxido/hidróxido de Fe e Mn
Sal1003-3	Si, Al, Na, Cl, K, Fe, Cu	Principal: quartzo Acessórios: argilomineral, trona, silvita e óxido/hidróxido de Fe e Cu
Sal1003-4	Na, Si, Cl, K, Al	Principal: trona Acessórios: halita, silvita e argilomineral
Sal1006-1	Si, Al, Na, K, Cl e Fe	Principal: quartzo Acessórios: argilomineral, trona, silvita e óxido/hidróxido de Fe
Sal1006-2	Na, Cl, K e Si	Principal: trona Acessórios: silvita, halita e quartzo
Sal1006-3	Na, Ba, Si, Cl, Al, K, Ca, Sr e Cu	Principal: trona, óxido de Ba Acessórios: quartzo, silvita, halita, óxido/hidróxido de Cu e carbonato de Ca
Sal1006-4	Si, Al, K, Na, Cl e Fe	Principal: quartzo, argilomineral e kalicinita Acessórios: trona, silvita e óxido/hidróxido de Fe
Sal1006-5	Na, Ba, Si, Cl, K, Al, Ca, Fe e Cu	Principal: trona, óxido de Ba e quartzo Acessórios: silvita, argilomineral, carbonato de Ca e óxido/hidróxido de Cu e Fe
Sal1014-1	Na, Si, Al, Cl, K, Ca, Cr e Fe	Principal: trona e quartzo Acessórios: argilomineral, silvita, halita, carbonato de Ca e óxido/hidróxido de Cr e Fe
Sal1017-1	Ca, Na, Si e Al	Principal: carbonato de Ca e trona Acessórios: quartzo
Sal2003-3	Na, Si, Al, K, Cl, Fe e Cu	Principal: trona e quartzo Acessórios: argilomineral, silvita e óxidos/hidróxidos de Fe e Cu
Sal2003-4	Si, Al, K, Na, Fe e Cu	Principal: quartzo Acessórios: argilomineral, kalicinita, trona e óxidos/hidróxidos de Fe e Cu
Sal2006-1	Na, Si, Al, K, Cl, Fe e Cu	Principal: trona e quartzo Acessórios: argilomineral, silvita, kalicinita e óxidos/hidróxidos de Fe e Cu
Sal2014-1	Na, Si, Al, K, Cl e Fe	Principal: trona Acessórios: argilomineral, kalicinita, silvita e óxido/hidróxido de Fe
Sal2014-2	Si, Al, Na, K, Cl, Mg, Fe, Mn, Ti, Cu e S	Principal: sílica secundária e argilomineral Acessórios: trona, kalicinita, silvita, carbonato de Mg e óxido/hidróxido de Fe, Mn, Ti, Cu e S
x1003-1	Ca, Na, Si, Al, Cl, K, S, Fe, Mn e Cu	Principal: carbonato de Ca e trona Acessórios: quartzo, argilomineral, silvita, óxidos/hidróxidos de Fe, Mn e Cu e S
x1003-2	Si, Al, Na, K, Cl, Ti, Ca, Fe e Mn	Principal: quartzo Acessórios: argilomineral, trona, silvita, carbonato de Ca e óxidos/hidróxidos de Ti, Mn e Fe
x1003-4	Na, Si, Cl e K	Principal: trona Acessórios: quartzo, silvita e halita
x1003-7	Na, Si, Cl e K	Principal: trona Acessórios: quartzo, silvita e halita
x1003-8	Si, Al, Na, Cl, K e Cu	Principal: quartzo Acessórios: argilomineral, trona, silvita e óxidos/hidróxidos de Cu
x1014-1	Si, Al, Na, Cl e K	Principal: sílica secundária Acessórios: argilomineral, trona e silvita
x1014-2	Si, Na, Cl, K, S, Fe e Cu	Principal: sílica secundária e trona Acessórios: silvita, halita, óxido/hidróxido de Fe Cu e S
x1014-3	Si, Al, Na, Mg, Cl, K, Fe, Mn, S, Ti, Cu	Principal: sílica secundária e trona Acessórios: argilomineral, silvita e óxidos/hidróxidos de Fe, Mn, Ti e Cu e S
x1014-4	Na, Si, Al, Cl e K	Principal: trona e sílica secundária Acessórios: argilomineral, halita e silvita

Tabela 1 - Correlação entre os elementos presentes nos espectrogramas e os minerais identificados.

Segundo Pueyo (1991), que descreve as propriedades dos minerais típicos de ambientes salinos e evaporíticos, a trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um sal de bicarbonato hidratado de sódio, cristal de morfologia alongada, comumente fibrosa, colunar e achatada, que apresenta faces estriadas. Ocorre em depósitos lacustres salgados frequentemente associados a minerais salinos como halita e anidrita e de modo geral carbonatos e sulfatos hidratados. A silvita (KCl) é um sal de cloreto de potássio que possui hábito cúbico, menos comum octaédrico, maciço e granular e, raramente colunar. A forma de ocorrência mais frequente é em depósitos evaporíticos, associado à halita, carnalita, anidrita e gipsita. A halita (NaCl) é um sal de cloreto de sódio típico de depósitos evaporíticos de lagoas salinas. Apresenta hábito cúbico, raramente octaédrico, maciço e granular. Associa-se com silvita, trona e gipsita. A kaliginita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$) é um sal de bicarbonato de potássio, de rara ocorrência. Ocorre em depósitos salinos como finos cristais agregados e associados à anidrita, natrolina e calcita.

Segundo Urakawa (2005), a concentração média de Na^+ é de cerca de 3.000 mg/L, a concentração média de K^+ é de 1.000 mg/L, a concentração média de Cl^- é de cerca de 500 mg/L, respectivamente, muito superior à concentração de Ca^{2+} que apresenta concentração média de 40 mg/L e dos cátions Mg^{2+} , Fe_{total} e Mn^{2+} que possuem concentrações médias de 5 mg/L. Assim o predomínio de sais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e, subordinadamente halita (NaCl), kaliginita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$) e silvita (KCl) é compatível com dados de concentrações iônicas das salinas, pois o íon Na^+ apresenta as maiores concentrações, o íon K^+ também apresenta elevadas concentrações, o íon Cl^- apresenta concentrações médias, enquanto os demais cátions apresentam baixas concentrações.

O predomínio de cristais de hábito lamelares, placóides e formatos alongados é compatível com a morfologia descrita por Pueyo (1991) sobre o sal trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e associado ao difratograma de raios X. Os sais descritos predominantemente correspondem a trona. Enquanto os sais halita (NaCl) e silvita (KCl), que possuem hábito isométrico, cúbico, ocorrem como cristais isolados em meio aos cristais alongados de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O sal de kaliginita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$) ocorre como cristais finos agregados possivelmente correspondem aos cristais presentes no interior dos aglomerados de sais associados aos sais alongados provavelmente de trona.

A correlação entre morfologia, modo de ocorrência e composição química, demonstra que em cristais se desenvolvem formando aglomerados de cristais, pequenos aglomerados no entorno dos grãos de quartzo e cristais grossos e, se desenvolvem sobre grãos de quartzo. De modo geral, os sais apresentam diversas morfologias, com o predomínio de cristais de

formato alongado, os cristais de hábito lamelar e acicular. Quanto à composição química, os aglomerados são constituídos predominantemente por trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ao correlacionar a morfologia à composição dos sais provavelmente os cristais alongados correspondem a sais de trona.

Associados ao aglomerado de sais e principalmente nas bordas de grãos de quartzo há a presença de elementos como Fe, Mn, Ti e S, que podem ocorrer como óxidos/hidróxidos ou podem ser elementos adsorvidos em complexos orgânicos. A presença de óxidos/hidróxidos de Fe e Mn é compatível com minerais de alteração descritos em lâmina que exibem formato irregular e coloração laranja claro, com aspecto de mineral de alteração. Os óxidos de Ti, óxidos de Ba, monazitas e zircões, são os minerais de maior brilho e coloração branca clara frequentes nas eletromicrografias de ERE.

A presença de carbonato de Ca e Mg, é compatível com a formação de carbonatos em nódulos nos solos identificada por Furquim *et al.* (2010). São minerais secundários formados por precipitação química, que controla as concentrações de Ca e Mg nas salinas. Furquim *et al.* (2010) também descreve a formação de argilominerais, neoformados, nos solos. Os argilominerais são formados entre os grãos de quartzo, constituem parte do cimento, assim é coerente a associação entre argilominerais e sais, visto que os sais também são formados entre os grãos de quartzo.

6.4 Discussão sobre a Difractometria de Raios X

A difratometria de raios X correlacionada aos espectrogramas de raios X permite inferir a presença de trona, argilominerais (ilita) e rutilo/titanita óxidos dos elementos pesados.

A difratometria de raios X é uma técnica capaz de identificar as principais estruturas cristalinas presentes na amostra. Considerando que a análise foi realizada na amostra arenosa possui uma granulometria fina, que corresponde predominantemente aos sedimentos. Enquanto os cristais de sais, que correspondem a uma parcela menor que 20% dos minerais existentes, possuem uma granulometria muito fina, impedindo sua separação do sedimento arenoso, assim a difratometria aponta que o sal predominante é a trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A investigação complementar de MEV e EDS evidencia também a presença dos sais de halita (NaCl), silvita (KCl) e kalicinita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$). Assim a correlação dos métodos é importante para melhor detecção do conteúdo salino existente no sedimento arenoso das lagoas salinas.

7. CONCLUSÃO

As morfologias mais frequentes dos sais são os hábitos lamelares e aciculares e formato cilíndrico alongado. Essas morfologias ocorrem tanto nos aglomerados de sais quanto em cristais desenvolvidos sobre grãos de quartzo. Os sais são formados principalmente por cristais de trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e, subordinadamente halita (NaCl), kaliginita ($\text{K}(\text{HCO}_3)$) e silvita (KCl). A correlação entre a morfologia e composição química dos cristais indica que os sais de morfologia alongada são presumivelmente trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

As feições identificadas dos sais no MEV permitem inferir que as condições químicas das lagoas são favoráveis à precipitação de sais, pois estes se desenvolvem como cristais isolados de hábitos bem formados, ou em agregados cujos cristais exibem hábito alongado e lamelar. Nota-se ainda que os sais, argilominerais e óxidos/hidróxidos identificados estão associados aos grãos de quartzo, se desenvolvendo sobre suas faces e em seu entorno, compondo o cimento entre os grãos. Assim a precipitação química dos minerais secundários ocorre preferencialmente no entorno dos grãos, formando zonas de nucleação, ao longo de estruturas já formadas, que são utilizadas como base para o desenvolvimento de novos cristais.

Os sais são originados em ambiente químico de concentração e saturação de solutos. O ambiente geoquímico através do processo de evaporação, efetivo nas salinas, concentra solutos e favorece a precipitação dos sais, considerando de modo dominante a longa estiagem. Esse processo de evaporação é mais intenso durante o período de seca, devido à baixa pluviosidade. Assim, os sais são precipitados principalmente na seca, quando as concentrações atingem seu ponto de saturação, devido a maior concentração no corpo de água. Portanto a origem dos sais está também condicionada ao processo de evaporação efetivo atuante nas salinas. Os sais se precipitam principalmente nas bordas das salinas nas franjas de ressecamento durante o período das secas.

Portanto em relação ao sistema das salinas, considerando os trabalhos prévios, é possível afirmar que o elevado pH favorece o desenvolvimento de cianobactérias que contribuem para o aumento do pH. O pH superior a 9, promove a dissolução química de quartzo que representa o principal componente mineral na forma de sedimentos eólicos e fluviais da região da Nhecolândia. A sílica dissolvida se precipita como sílica amorfa entre os grãos, formando o cimento do sedimento arenoso, contribuindo para a impermeabilização da base do corpo de água das salinas, assim como o horizonte esverdeado e as cordilheiras. Assim esse sistema geoquímico de elevado pH e salinidade é inter-relacionado, pois a alta salinidade inibe o desenvolvimento de macrófitas, favorecendo o desenvolvimento das

cianobactérias por permitir maior incidência solar. A formação e o desenvolvimento de sais corroboram com essa afirmação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, T. I. R. (2011). Salinas e Baías do Pantanal: enigma biogeoquímico parcialmente resolvido. *Ciência Hoje*, 47, 20-25.

Almeida, T. I. R., Sígolo, J. B., Fernandes, E., Queiroz Neto, J. P., Barbiero, L., Sakamoto, A. Y. (2003). Proposta de classificação das lagoas da Baixa Nhecolândia – MS com base em sensoriamento remoto e dados de campo. *Revista Brasileira de Geociências*, 33(2), 83–90.

Almeida, T. I. R., Fernandes, E., Mendes, D., Sígolo, J. B. (2006). Distribuição espacial de diferentes classes de lagoas no Pantanal de Nhecolândia, MS: uma contribuição ao estudo de sua compartimentação e gênese. *Anais 1º Simpósio de geotecnologias no Pantanal, Campo Grande, Brasil, Embrapa Informática Agropecuária/INPE*, 1, 155-164.

Almeida, T. I. R., Fernandes, E., Mendes, D., Branco, F. C., Sígolo, J. B. (2007). Distribuição espacial de diferentes classes de lagoas no Pantanal da Nhecolândia, MS, a partir de dados vetoriais e SRTM: uma contribuição ao estudo de sua compartimentação e gênese. *Geologia USP, Série Científica*, 7(2), 95-107.

Almeida, T. I. R., Paranhos Filho, A.C., Rocha, M. M., Souza, G. F., Sígolo J. B. (2009). Estudo sobre as diferenças de altimetria do nível da água de lagoas salinas e hipossalinas do Pantanal da Nhecolândia: um indicativo de funcionamento do Mega sistema lacustre. *Geociências (São Paulo)*, São Paulo, 28(4), 401-415.

Andreote, A. P. D., Barbiero, L., Fiore, M. F., Genuário, D. B., Rezende Filho, A. T., Vaz, M. G. M. V. (2014). Nonheterocytous cyanobacteria from Brazilian saline alkaline lakes. *Journal of Phycology*, 50, 675-684.

Assine, M. L., Soares, P. C., Angulo, R. J. (1997). Construção e abandono de lobos na evolução do leque do rio Taquari. Pantanal Mato-grossense. *Abequa*, 6º Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, Curitiba, Resumos Expandidos, 431-433.

Assine, M. L. (2003). *Sedimentação na bacia do Pantanal Mato-Grossense, Centro-Oeste do Brasil*. Tese (Livre-docência). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP.

Assine, M. L. (2004). A bacia sedimentar do Pantanal Mato-Grossense. *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida* (V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, CDR Carneiro & BB Brito-Neves, orgs.). São Paulo, 61-74.

Assine, M. L., Soares, P. C. (2004). Quaternary of the Pantanal, west-central Brazil. *Quaternary International*, 114, 23-34.

Assumpção, M. (1998). Focal mechanisms of small earthquakes in the southeastern Brazilian shield: a test of stress models of the South American plate. *Geophysical Journal International*, 133(1), 490-498.

Barbiero, L., Rezende Filho, A., Furquim, S. A. C., Furian, S., Sakamoto, A. Y., Valles, V., Graham, R. C., Fort, M., Ferreira, R. P. D., Neto, J. P. (2008). Soil morphological control on saline and freshwater lake hydrogeochemistry in the Pantanal of Nhecolândia, Brazil. *Geoderma*, 148(1), 91-106.

Barbiero, L., Santos, L. F., Damatto, S. R., Furian, S. M., Rezende Filho, A. T. (2015). Fator de enriquecimento de elementos traço determinados em perfis de sedimentos do Pantanal da Nhecolândia- MS. *XV Congresso Brasileiro de Geoquímica*.

Bezerra, M. A. O. (1999). *Uso de multi-traçadores na reconstrução do Holoceno no Pantanal Mato-grossense, Corumbá, MS*. Tese (Doutorado). São Carlos: Programa de Pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais. Universidade de São Carlos, São Carlos.

Cullity, B. D. (1978). *Answers to Problems: Elements of X-ray Diffraction*. Londres: Addison-Wesley Publishing Company.

Dedavid, B. A., Gomes, C. I., Machado G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras em materiais poliméricos, metálicos e semicondutores* (1ª ed.). Porto Alegre: EDIPUCRS.

Esteves, F. A. (1998). *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro: Interciência Ltda.

Fernandes, E. (2007). *Organização espacial dos componentes da paisagem da Baixa Nhecolândia – Pantanal de Mato Grosso do Sul*. Tese (Doutorado). São Paulo: Departamento de Geografia da Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, USP.

Furian, S., Martins, E. R. C., Parizotto, T. M., Rezende-Filho, A. T., Victoria, R. L., & Barbiero, L. (2013). Chemical diversity and spatial variability in myriad lakes in Nhecolândia in the Pantanal wetlands of Brazil. *Limnology and Oceanography*, 58(6), 2249-2261.

Furquim, S. A. C., Graham, R. C., Barbiéro, L., Neto, J. Q., Vidal-Torrado, P. (2010). Soil mineral genesis and distribution in a saline lake landscape of the Pantanal Wetland, Brazil. *Geoderma*, 154(3), 518-528.

Klammer, G. (1982). Die Paläowüste des Pantanal von Mato Grosso und die pleistozäne klimageschichte der brasilianischenrandtropen. *Zeitschrift für Geomorphologie*, 26(4), 393-416.

Kestenbach, H. J., Bota Filho W. J. (2004). *Microscopia eletrônica de transmissão e varredura*. São Paulo: ABM.

Maliska, A. M. (2004). *Microscopia eletrônica de varredura e microanálise*. Santa Catarina: UFSC.

Mannheimer, W. A. (2002). *Microscopia dos Materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda.

Nardy, A. J. R., Machado, F. B., Zanardo, A., Galembeck, T. M. B. (2009). *Mineralogia óptica de cristais transparentes parte prática*. São Paulo: Cultura Acadêmica.

Nascimento, T. T. V., Furquim, S. A. C., Santos, M. A., Cardoso, E. L., Balbino, M. D. A., & Bonomo, B. C. M. (2015). Análise de parâmetros morfológicos, físicos e químicos de solos associados a lagoas de água doce, Pantanal da Nhecolândia. *Embrapa Pantanal-Artigo em anais de congresso*. XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do solo. O solo e suas múltiplas funções: anais. Natal: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.

Oliveira, A. P. G. (2014). *Contribuição à caracterização do Pantanal Nhecolândia, Mato Grosso do Sul-Brasil*. Tese (Mestrado). Campo Grande: Faculdade de Engenharia e Arquitetura e Urbanismo e Geografia, UFMS.

Oliveira, A. P. G., Miotto C. L., Ribeiro, A. A., Jaquez, R., Albrez, E. A., Sígolo, J. B., Assine, M. L., Paranhos Filho, A. C. (2016). Sensoriamento Remoto na Análise do Alinhamento das Lagoas do Pantanal da Nhecolândia, MS. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*. 39(3), 63-70.

Oliveira, A. P. G., Machado, R., Ribeiro, A. A., Miotto, C. L., Marcato Junior, J., Saad, A. R., Sígolo, J. B., Paranhos Filho, A. C. (2017). The expression of Neotectonics in the Pantanal of Nhecolândia, State of Mato Grosso do Sul, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*.

Pueyo, J. J. (1991). *Génesis de formaciones evaporíticas: modelos andinos e ibéricos*. Barcelona: Universitat Barcelona.

Santos, M.R.G. (2016). *MEV como ferramenta na determinação de sais formados em uma lagoa salina no Pantanal. Estudo de Caso*. Relatório (Iniciação Científica). São Paulo: Instituto de Geociências, Orientador: Sígolo, J. B., USP.

Santos, M.R.G., Sígolo, J. B. (2017). *MEV como ferramenta na determinação de sais formados em uma lagoa salina no Pantanal. Estudo de Caso*. XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica. Armação dos Búzios: CBGeoq.22 a 25 de Agosto de 2017. Apresentação oral.

Silva, J. S. V., Abson, M. M. (1998). Delimitação do Pantanal brasileiro e suas sub-regiões. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 33(1), 1703-1711.

Tricart, J. (1982). El Pantanal: un ejemplo del impacto geomorfológico sobre el ambiente. *Informaciones Geográficas*, 29, 81-97.

Urakawa, M. (2005). Parâmetros físico-químicos e comportamento geoquímico de elementos maiores e traços em águas de lagoas hiperalcalinas e hipoalcalinas da baixa Nhecolândia - MS. Monografia (Trabalho de Formatura). São Paulo: Instituto de Geociências, Orientador: Sígolo, J.B., USP.

Ussami, N., Shiraiwa, S. & Dominguez, J.M.L. (1999). *Basement reactivation in a sub-Andean foreland flexural bulge: the Pantanal wetland, SW Brazil*. Tectonics, 18(1), 25-39.