

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ISIS ARMSTRONG DIAS

MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE ARGILOMINERAIS DA
NHECOLÂNDIA - PANTANAL SUL-MATO-GROSSENSE

CURITIBA

2019



ISIS ARMSTRONG DIAS

MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE ARGILOMINERAIS DA
NHECOLÂNDIA - PANTANAL SUL-MATO-GROSSENSE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Geologia.

Orientadora: Prof. Dra. Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger.

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

D541m

Dias, Isis Armstrong

Mineralogia e geoquímica de argilominerais da Nhecolândia - Pantanal Sul-Mato-Grossense [recurso eletrônico] / Isis Armstrong Dias. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2019.

Orientador: Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger .

1. Pantanal Mato-grossense (MS e MT). 2. Nhecolândia (Corumbá, MS). 3. Lagoas. 4. Argilominerais. 5. Esmectitas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Rumbelsperger, Anelize Manuela Bahniuk. III. Título.

CDD: 918.172

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO GEOLOGIA -
40001016028P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ISIS ARMSTRONG DIAS** intitulada: **MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE ARGILOMINERAIS DA NHECOLÂNDIA - PANTANAL SUL-MATO-GROSSENSE**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.


A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 12 de Abril de 2019.


ANELIZE MANUELA BAHNIUK RUMBELSPERGER
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


DANIEL G. POIRÉ

Avaliador Externo (CIG)


CAMILA DE VASCONCELOS MULLER ATHAYDE

Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

À Petrobras que, em parceria com o Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR), por meio do projeto “MICROBIAL: geoquímica de carbonatos microbiais associados à precipitação de argilominerais” financiou e permitiu a realização dessa pesquisa.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Geologia por todo o suporte ao meu desenvolvimento profissional, desde o início da graduação nesta universidade.

Ao LAMIR pela disposição de espaço, recursos e equipamentos e principalmente aos coordenadores Leonardo Cury e Anelize Bahniuk, técnicos, funcionários e alunos cuja ajuda e apoio foram fundamentais para a realização deste trabalho. Ao Prof. Dr. José Manoel (*In memoriam*) por ter me oferecido a oportunidade de desenvolver uma pesquisa no LAMIR.

À Prof. Dra. Anelize M. Bahniuk Rumbelsperger pela orientação desde a iniciação científica, pelas oportunidades oferecidas, pelo contínuo entusiasmo e sobretudo pelo incentivo e ensinamentos dedicados até aqui.

Aos demais professores e pesquisadores que contribuíram para essa pesquisa, como a Prof. Dra. Edi Guimarães (UnB), Dra. Camila W. Dias dos Anjos (Cenpes), Prof. Dr. Sandro Froehner (DEA - UFPR), Prof. Dr. Vander Mello (Laboratório de Solos - UFPR), Prof. Dr. Ricardo Jahnert (DEGEOL - UFPR) e Dra. Ana Paula Soares (UDESC).

Aos meus amigos e colegas de profissão, que desde a graduação estão ao meu lado dando encorajamento e ensinamentos e sobretudo aos amigos do LAMIR que estiveram mais próximos nesses últimos dois anos (Alexandre, Bruno, Daniel, Guilherme, Lara, Larissa e Velleda) seja nos campos, na realização das análises ou em períodos mais descontraídos.

À minha família, que mesmo longe e sem entender direito minha profissão, me apoia e torce pelo meu sucesso e em especial às minhas amigas Livia e Ana por dividirem uma vida comigo e aturarem o meu geologuês, e ao meu especial companheiro Gabriel pela infinita compreensão, carinho e revisões de texto.

RESUMO

Os argilominerais compreendem um dos mais diversificados grupos de minerais, de composição predominantemente aluminosa. Há variedades, entretanto, com diferentes concentrações de Mg^{2+} , geralmente associados a carbonatos, e frequentemente encontrados em ambientes lacustres, de água salina e alcalina, como as lagoas da região da Nhecolândia, no Pantanal Sul-Mato-Grossense. A precipitação e a composição química desses minerais estão diretamente relacionadas a parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica e etc.) do meio, ao regime hídrico, ao aporte de sedimentos e a presença de matéria orgânica e micro-organismos. A partir dos dados obtidos através dos sedimentos e água das lagoas e rios de duas fazendas da região (Barranco Alto e Nhumirim), foi possível distinguir, através de parâmetros físico-químicos, três tipos de lagoas: água doce, oligosalina e salina. As lagoas mais salinas são rasas, com água escura e apresentam valores de $pH > 10$ e condutividade elétrica acima de 3mS/cm , enquanto que as lagoas de água doce são mais profundas e de água límpida. Substância polimérica extracelular (EPS) foi observada nas lagoas mais salinas, normalmente associadas com alga tipo carófito. Os resultados da análise química da água mostram uma maior concentração dos cátions Na^+ e K^+ e ânions HCO_3^- e Cl^- , caracterizando-as principalmente como águas bicarbonatadas sódicas. Na análise petrográfica observam-se argilominerais com distintas fases de crescimento, podendo ser indicativo do caráter autigênico do mineral. A análise química dos óxidos maiores obtida através da FRX mostra a predominância de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e K_2O . As lagoas salinas no geral apresentam valores mais baixos de SiO_2 e Al_2O_3 do que os demais tipos; enquanto que MgO e CaO apresentam valores mais acentuados. Nota-se que há um aumento na concentração dos óxidos em direção ao topo das sequências coletadas e ao centro da lagoa, com exceção do SiO_2 . Os principais minerais presentes nas amostras, obtidos através da DRX em pó total são quartzo (~90%), feldspato (~8%) e calcita (~2%), além de minerais pesados. Com o tratamento para a identificação dos argilominerais em DRX, foi possível observar a presença de calcita em maior quantidade (~30%), caulinita e illita. As características das reflexões da illita, no entanto, indicam interstratificação com esmectita, principalmente nas amostras da Fazenda Barranco Alto. As análises AEM dessas amostras indicam que a esmectita tem caráter dioctaédrico, sendo formada principalmente por beidelita rica em ferro. Apenas na lagoa do Meio na Fazenda Nhumirim foi observada esmectita trioctaédrica no topo dos três pontos de coleta dentro da lagoa. Através do MEV-EDS, observa-se a predominância de cristais de quartzo arredondados, cristais de carbonato tabulares e cristais de granulação muito fina de argilominerais, cuja morfologia e composição química permitem inferir que se tratam de diferentes tipos de argilominerais, normalmente ricos em ferro e matéria orgânica, devido às altas quantidades de carbono. As análises por MET de média e alta resolução revelam o agrupamento de cristais tabulares, alongados e irregulares, com distintas composições químicas, mesmo dentro de uma mesma morfologia. Os resultados permitem concluir que na Fazenda Nhumirim predomina esmectita trioctaédrica, enquanto que na Barranco Alto predomina esmectita dioctaédrica. Esses minerais são comumente observados no topo das sequências de coleta, associados à calcita, onde também há presença de material microbiológico na água. A composição química da água das fazendas também mostra uma maior concentração de Mg^{2+} na Nhumirim e Na^+ na Barranco Alto, sugerindo que esses minerais estão sendo gerados por precipitação direta da solução e que os aspectos físico-químicos e biológicos nas duas regiões estão interferindo na precipitação mineral.

PALAVRAS CHAVE: Pantanal, lagoas alcalinas, argilominerais, esmectitas.

ABSTRACT

Clay Minerals comprising one of the vastest group of minerals, whose chemical composition is formed mainly by aluminum. There are some species, however, with different contents of magnesium, normally associated with carbonates in lacustrine environments, such as the saline-alkaline lakes of Nhecolândia, Pantanal wetland, Brazil. The precipitation and the chemical composition of these minerals are directly associated with the physical-chemical conditions of the environment, with the hydrological system of the region, with the input of the sediments and with the presence of organic matter and microorganisms. Observing the results obtained from sediments and water samples of lakes and rivers from two farms (Barranco Alto and Nhumirim), it was possible to distinguish through physical-chemical parameters, three types of lakes: saline, oligosaline and freshwater lakes. The most saline lakes are shallow, with a dark water, showing pH values higher than 10 and electric conductivity higher than 3mS/cm. The freshwater lakes, on the other hand, are deeper and show a cleaner water. Exopolymeric substance (EPS) was also observed in the most saline lakes, generally associated with charophytes. The results from the water analysis have exhibited greater contents of the cations Na^+ and K^+ and the anions HCO_3^- and Cl^- , characterizing the water as sodic bicarbonate. In the petrographic analyses was observed clay minerals with phases of growing up, possibly indicating the authigenic character of the mineral. The main oxides were obtained through XRF analyses and they have shown the predominance of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and K_2O . Generally, the saline lakes have shown lower concentrations of SiO_2 and Al_2O_3 than the other types of lakes, whereas MgO and CaO have shown the highest values. There is an increase on the concentration of the oxides towards the top of the collecting sequences and towards the center of the lake, excepting the SiO_2 . The main minerals identified by XRD analyses in the bulk sediments were quartz (~90%), feldspar (~8%) and calcite (~2%). In the clay fraction the calcite contents increase to 30% and it is possible to identify kaolinite and illite. The features of the illite reflections on diffractograms showed that illite are mixed-layered with smectite, mainly on the samples from Barranco Alto farm. The AEM analysis of these samples have indicated a dioctahedral character of the smectite, composed mainly by Fe-rich beidellite. On the Meio lake, in the Nhumirim farm, was observed trioctahedral smectite in the top of the three points collected in the lake. Through the SEM analyses it was observed the dominance of quartz rounded crystals, as well as tabular carbonate crystals and very fine crystals of clay minerals. The morphology and the chemical composition of the clays indicate that there is more than one type of clay mineral, normally rich in iron and organic matter, due to the high levels of carbon. The TEM analysis in medium and high resolution show a mixture of tabular, elongated and irregular crystals, with distinctive chemical compositions, even within the same crystal. The results allow us to conclude that in the Nhumirim farm dominates the trioctahedral smectite, whereas in the Barranco Alto farm dominates the dioctahedral smectite. These minerals are generally observed in the top of the collecting sequences, normally associated with calcite, where microbiological material was observed in the lakes. The water chemical composition has shown greater contents of magnesium in the Nhumirim farm, while in the Barranco predominates sodium. These features suggest that the minerals have been formed by direct precipitation from solution. Furthermore, the biological and physical-chemical aspects in the two areas are influencing the mineral precipitation.

Key words: Pantanal, saline-alkaline lakes, clay minerals, smectites.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1 - Modelo de estrutura dos filossilicatos mostrando as camadas tetraédricas e octaédricas e como elas se relacionam com os cátions e ânions. Fonte: www.researchgate.net. Acessado em 18 de abril de 2017..... 3
- Figura 2 - Modelo de filossilicatos interestratificados. As camadas A e B apresentam diferentes periodicidades ao longo da direção *c*. Fonte: Modificado de Brigatti *et al.* (2006). 4
- Figura 3 - Estágios de formação de argilominerais magnesianos. Da esquerda para direita observam-se moléculas dispersas na solução química, que ao atingir o máximo de saturação, precipita um gel hidratado de Mg-silicatos, com baixa ordenação e cristalinidade, que com a evolução dos processos diagenéticos, transforma o gel em um argilomineral magnesiano ordenado e cristalino. Fonte: Modificado de Tosca & Wright (2014, 2015). 7
- Figura 4 - Localização do Pantanal e da sub-região de Nhecolândia nos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (Brasil), onde estão situadas as lagoas da fazenda Barranco Alto..... 9
- Figura 5 - Mapa da bacia do Alto Rio Paraguai. As planícies incluem leques aluviais (1 ao 6) e planícies fluviais (7 ao 9). Os planaltos localizam-se nas bordas da bacia, de cor marrom claro. Modificado de Assine (2003). 10
- Figura 6 - Mapa do Leque do Taquari, mostrando a região de Nhecolândia à sul, situada sobre canais distributários recentes e antigos. Fonte: Modificado de Assine (2003). .. 11

CAPÍTULO II

- Figura 7 - Fluxograma dos métodos e técnicas que serão utilizados na pesquisa 13
- Figura 8 - A) Representação dos quatro pontos de coleta ao redor e dentro das lagoas; B) *Push-core* utilizado na coleta de sedimentos, que eram divididos em base, meio e topo e C) Amostras de água em recipientes de plástico. 14
- Figura 9 - A) Tubos com o corpo de fundo após as duas etapas de centrifugação e o material sobrenadante que resultou após a segunda etapa; B) Lâminas de vidro do corpo de fundo centrifugado à 750rpm e C) lâmina com o corpo de fundo centrifugado à 3000rpm. 18
- Figura 10 - Representação esquemática da progressiva evaporação e precipitação da água em relação a $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (δD) do oceano em direção ao continente. Fonte: Hoefs (2009). 24

CAPÍTULO III

- Figure 1 – Map of the Barranco Alto and Nhumirim farms in the subarea of Nhecolândia, Pantanal, Brazil. 29
- Figure 2 – a) Aerial view of the Barranco Alto farm, b) different places of sampling around and inside the lakes, c) core used during the sampling campaign with the sediments divided in bottom, middle and top, d) samples of water in their plastic recipients. 30

Figure 3 – Distribution of the main elements among the saline, oligosaline and freshwater lakes of the three campaigns. The values are given in meqL⁻¹, except for SiO₂, whose values are normally given in mmolL⁻¹. 34

Figure 4 – a) Orange bubbles forming the EPS at Seis Lake, in Nhumirim 2018; b) Green viscous EPS at Sete lake, in Barranco Alto in 2017; c) The algae type charophyte observed at Sete B lake in 2017 and d) The sediment crust from Seis lake, with the microbial mat on the top the sample. 35

Figure 5 – a) Concentric crust around the Coração lake in 2017; b) Photomicrograph of the crust composed by quartz grains, porous and brown clay material surrounding the grains; c) Zoom at the lamination aspect of the clay material; d) The banks in the border of the Negro River. The rock is composed by a consolidated agglomerate of sands and clays; e) Photomicrograph of the sample, with predominance of quartz grains. The black and red arrows indicate, respectively, the brown and the greenish brown clays; f) Zoom at the greenish brown clays between the quartz grains. They usually develop a “bridge” aspect (red polygons) between adjacent grains. 37

Figure 6 – XRD patterns of the clay fraction of some samples from Barranco Alto and Nhumirim farms. All the samples are from the top of the sequences collected at the center of the lakes. At the first row of the diffractograms from Barranco Alto, there is no peak at 15Å; at the second row, a broad peak is observed between 10 and 14Å and the diffractograms of Negro River has shown two different peaks in 10Å and 15Å, being the later one, more intense. The numbers above the dashed lines represent the d-spacing values. Sm – smectite, It – illite, K – kaolinite, Qz – quartz, Cc – calcite. 38

Figure 7 – Scanning and Transmission electron photomicrographs. a) General overviewing of the sediments. The yellow arrows indicates the aggregations of clay minerals; b) Thin sheet of clay minerals covering the quartz crystals; c) Two different structures of clays between the crystals (structure 1 – pore-bridging and structure 2 – webby shape); d) Elongated clays rich in Mg above the quartz (1), associated with clays rich in Al, Mg and K (2) and calcite (3); e) Acicular clay minerals scattered on the surface of other crystals; f) Elongated clays (red line) and euhedral sheet clays (blue line) in the same agglomerate; g) “Cotton like” clays with filamentous pore-lining (red arrows) bond in the core (yellow dashed line) composed by S and Ba; h) “Cotton like” clays associated with elongated clays; i) Different types of morphologies of clay minerals. The yellow dashed line indicates a portion rich in Ca and P; j) Aggregation of “cotton like” and pseudo-hexagonal clays. The area circulated by a yellow dashed line is composed mainly by Si and Al, comprising a kaolinite. Qz – quartz, ct – calcite, dt – diatom, k - kaolinite. 40

Figure 8 – a) Diagram showing dioctahedral, trioctahedral and intermediate character of the smectite formulae, b) Triangular Fe-Si-Al composition diagram showing a trend from montmorillonite to nontronite, c) Triangular diagram AlAl-FeAl-ALMg showing that smectite correspond mainly to a Fe-rich beidellite. Bl – beidellite, Mo – montmorillonite, No – nontronite, FeBl – Fe-rich beidellite, FeMo – Fe-rich montmorillonite. 45

Figura 11 - Gráfico dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio dos sedimentos das lagoas das Fazendas Barranco Alto e Nhumirim em 2017 e 2018. 54

Figura 12 - Distribuição da água das lagoas, do rio Negro e do poço da Fazenda Barranco Alto em 2017 de acordo com sua composição isotópica de ¹⁸O e D. 55

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Principais argilominerais magnesianos, suas composições químicas e razões Mg/Si e Al/Si. Fonte: Modificado de Calvo *et al.* (1999). 7

Tabela 2 - Diferentes classificações das lagoas salinas e de água doce da Nhecolândia. Fonte: Almeida *et al.* (2007); Furquim (2007) e Bergier *et al.* (2015). 12

CAPÍTULO II

Tabela 3 - Parâmetros e seus respectivos métodos analíticos conforme a rotina do LPH. 15

Tabela 4 - Descrição das preparações das amostras e os respectivos tratamentos empregados na identificação da fração argila. 17

Tabela 5 - Principais argilominerais e seus respectivos $d(001)$ em *air dried* (seco à temperatura ambiente) e tratados com etilenoglicol e aquecidos à temperatura de 550°C. Legenda: Dioc: dioctaédricas e trioc: trioctaédricas. Adaptado de Moore & Reynolds (1997) e Poppe *et al.* (2001). 19

Tabela 6 - Valores de $d(001)$ e $d(060)$ e suas posições 2θ das esmectitas dioctaédricas e trioctaédricas. Adaptado de Moore & Reynolds (1997). 20

CAPÍTULO III

Table 1 – Concentrations of the elements in the water lakes. WT – Water temperature, EC – electric conductivity (mS/cm), TDS – Total Dissolved Solids (mg/L). 33

Table 2 – Major oxides (%) of the bulk sediments, measured by XRF. 41

Table 3 – Chemical analyses obtained by AEM and expressed as smectite formulae*. MM – Mara Maravilha. 43

Tabela 7 - Resultados dos isótopos de C e O dos sedimentos das 3 campanhas. T: topo, M: meio e B: base. 53

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO I – Considerações Gerais	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Estrutura da Dissertação	2
1.4. Argilominerais	3
1.5. Participação microbial na precipitação de minerais	5
1.6. Precipitação de argilominerais em ambientes lacustres	6
1.7. Pantanal Matogrossense	8
2. CAPÍTULO II – Materiais e Métodos	13
2.1. Metodologia de Campo	14
2.2. Análise físico-química da água	15
2.3. Petrografia	15
2.4. Difratomia de raios X	16
2.4.1. <i>Técnicas experimentais para a separação da fração argila</i>	16
2.4.2. <i>Identificação dos argilominerais</i>	19
2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)	20
2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	21
2.7. Fluorescência de Raios X	22
2.8. Espectrometria de Massa de Isótopos Estáveis de ² H, ¹³ C E ¹⁸ O	22
2.8.1. <i>Carbonatos</i>	22
2.8.2. <i>Água</i>	23
3. CAPÍTULO III - Resultados	25
3.1. Manuscript	25
<i>Abstract</i>	25
<i>Introduction</i>	26
<i>Geological Setting</i>	27
<i>Material And Methods</i>	28
<i>Results</i>	32
<i>Discussion</i>	44
<i>Conclusions</i>	48
<i>Acknowledgements</i>	48
<i>References</i>	49
3.2. Resultados complementares	53
4. CAPÍTULO IV – Considerações Finais	56
REFERÊNCIAS	57

1. CAPÍTULO I – Considerações Gerais

1.1. Introdução

Os argilominerais são formados, principalmente, a partir de minerais silicáticos pré-existentes, em diversos ambientes geológicos sob diferentes condições de temperatura e pressão, como solos e crostas de intemperismo, sedimentos marinhos e continentais, depósitos vulcânicos, campos geotermiais e rochas metamórficas de baixo grau (Galán, 2006).

Argilominerais formados por intemperismo são considerados estáveis sob condições supérgenas e podem ser divididos entre argilas detríticas ou autigênicas no ambiente sedimentar (Galán, 2006; Galán & Pozo, 2011). Argilas detríticas são compostas por argilominerais herdados de processos exógenos como intemperismo, erosão, transporte e deposição clástica, com pouca ou nenhuma alteração (Galán & Pozo, 2011). As argilas autigênicas ou neofornadas são geradas a partir da precipitação direta da solução a partir de íons simples ou compostos (Galán, 2006; Galán & Pozo, 2011). Quando, além do transporte, há ainda deposição, soterramento e diagênese, o mineral é transformado em outro devido às alterações nas propriedades físico-químicas, gerando então um argilomineral secundário (Galán, 2006).

A geração de argilominerais a partir do intemperismo é controlado por diversos fatores, como o tipo da rocha pretérita, clima (pluviometria e temperatura), tempo de ação do intemperismo, topografia e presença de organismos e matéria orgânica (Galán, 2006). Em sistemas lacustres alcalinos, onde prevalece condições evaporíticas, há a formação autigênica de argilominerais geralmente ricos em Mg^{2+} como saponita, estevensita e kerolita, comumente associados a sulfato e carbonato (Setti *et al.*, 2004; Galán, 2006; Tosca & Wright, 2015).

Os argilominerais autigênicos podem se formar a partir de processos de mineralização biologicamente influenciada, associados a microbialitos ou biofilmes, que exercem um papel importante na precipitação e dissolução desses argilominerais (Dong, 2012; Bontognali *et al.* 2014). Em lagoas rasas, observa-se a presença de argilominerais magnesianos, que são precipitados ou dissolvidos dependendo das mudanças de pH, disponibilidade de elementos químicos e matéria orgânica, cuja atuação e influência na precipitação mineral também está ligada a fatores físico-químicos, além da disponibilidade de nutrientes e regime hídrico (Tosca & Masterson, 2014; Tosca & Wright, 2015; Bergieret *et al.*, 2015).

Em algumas rochas reservatórios do pré-sal, como a Formação Barra Velha na Bacia de Santos, foram observados argilominerais magnesianos associados a carbonatos lacustres (Tosca & Wright, 2015). A gênese desses minerais ainda não é completamente entendida, assim como não se sabe ainda o ambiente geológico e os processos ambientais e físico-químicos atuantes na formação desses litotipos. Eles podem se formar tanto em ambientes hidrotermais, relacionados à alteração de rochas vulcânicas básicas, onde há um grande aporte de magnésio no sistema ou em ambientes sedimentares, sob influência de processos supérgenos.

Estudando-se, portanto, uma área em que as condições físico-químicas reinantes são semelhantes às que são sugeridas para a formação dessas rochas, pretende-se determinar uma assinatura geoquímica para os argilominerais formados em lagoas sob condições supérgenas. Dessa forma, a área de estudo do trabalho será nas lagoas alcalinas da região de Nhecolândia no Pantanal, localizado no estado de Mato Grosso

do Sul. As lagoas do Pantanal apresentam uma grande variação em relação às características espaciais, físicas, químicas e biológicas. Ao longo do tempo, muitos trabalhos vêm classificando-as de acordo com as medidas de pH, condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (STD) e características biológicas (Barbiero *et al.*, 2002; Almeida *et al.*, 2003; 2007 e 2009; Bergier *et al.*, 2015). Além das lagoas apresentarem muitas diferenças entre si, ao longo do tempo as condições físico-químicas dentro de uma mesma lagoa também podem mudar dependendo das variações climáticas.

1.2. Objetivos

Nesse contexto, o trabalho visa o estudo geoquímico, isotópico e biológico dos sedimentos e água das lagoas do Pantanal Sul-Mato-Grossense, com o objetivo principal de avaliar o papel dos processos microbiais na precipitação autigênica de carbonatos e argilominerais. Além disso, pretende-se verificar se as mudanças no regime hídrico podem alterar a geoquímica da água e influenciar na precipitação mineral. Avaliando, portanto, as características mineralógicas e geoquímicas de sedimentos de diversas lagoas no Pantanal, será possível identificar uma origem geológica para os minerais observados em bacias antigas, podendo ou não corresponder a um ambiente de formação supérgeno, que é o caso do Pantanal.

Os objetivos específicos são:

- Verificar a composição mineral dos sedimentos e argilominerais de cada lagoa;
- Avaliar se para os diferentes tipos de lagoa, e para as duas fazendas estudadas, há variações mineralógicas;
- Analisar a composição química das águas e verificar se há ou não correspondência com os minerais encontrados;
- Verificar se há presença de material biológico e se há alguma relação deles com a precipitação mineral.

1.3. Estrutura da Dissertação

A dissertação está estruturada em quatro capítulos, mais as referências bibliográficas. O primeiro contém a Introdução, objetivos, aspectos gerais sobre argilominerais e carbonatos microbiais, a localização da área de estudo e o contexto geológico do Pantanal. O segundo capítulo discute os métodos utilizados para a realização deste trabalho, bem como os principais conceitos de cada técnica. O terceiro capítulo são os resultados, apresentados na forma do artigo "*Mineralogy and Geochemistry of clay minerals in the alkaline-saline lakes of Pantanal wetland, Nhecolândia region, Brazil*" que aborda os principais resultados e discussões da pesquisa, assim como resultados complementares dos isótopos de carbono, oxigênio e hidrogênio. O quarto capítulo refere-se às considerações finais do trabalho, abordando as principais conclusões da pesquisa.

1.4. Argilominerais

Argilominerais são filossilicatos que ocorrem na fração argila, de granulação inferior a 0,002 mm (Nesse, 2004). A estrutura dos filossilicatos provém de dois diferentes tipos de camadas ou folhas empilhadas sucessivamente, as tetraédricas (T) e/ou as octaédricas (O) (Nesse, 2004; Klein & Dutrow, 2012). As folhas tetraédricas são compostas por cátions pequenos e altamente carregados como Si^{4+} e Al^{3+} , ligados por 4 ânions O^{2-} (Nesse, 2004; Brigatti *et al.*, 2006). As folhas octaédricas são compostas por cátions divalentes como Fe^{2+} e Mg^{2+} ou por cátions trivalentes como Al^{3+} e Fe^{3+} dispostos entre 2 planos de hidroxilas e ligados a 6 ânions, formando as estruturas trioctaédricas e dioctaédricas, respectivamente (Nesse, 2004). É comum ainda observar cátions como Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} e Ti^{4+} nos planos octaédricos (Brigatti *et al.*, 2006).

Os filossilicatos podem ter estrutura T-O, também denominados de minerais 1:1, com espessura de aproximadamente 0,7 nm ou estrutura formada por camadas T-O-T, conhecidos também como minerais 2:1, com 1 nm de espessura, como exemplificados na Figura 1 (Bergaya & Lagaly, 2006; Brigatti *et al.*, 2006; Klein & Dutrow, 2012). Duas camadas TOT, por exemplo, são ligadas por ligações eletrostáticas muito fracas ou por cátions de grande raio iônico e baixa carga iônica, como K^+ , Na^+ e Ca^{2+} , ou ainda por folhas octaédricas entre camadas TOT (Nesse, 2004).

Os argilominerais, portanto, podem ser divididos em argilas 1:1, cujo principal grupo é o da caulinita com Al^{3+} em sua estrutura, onde pode ocorrer também variedades com H_2O entre suas camadas; e argilas 2:1, que podem ser divididas em 2 grupos, um com cátions mono ou divalentes entre as camadas TOT com 10\AA de espaçamento e outro grupo com camadas octaédricas entre as camadas TOT, com 14\AA de espaçamento (Nesse, 2004).

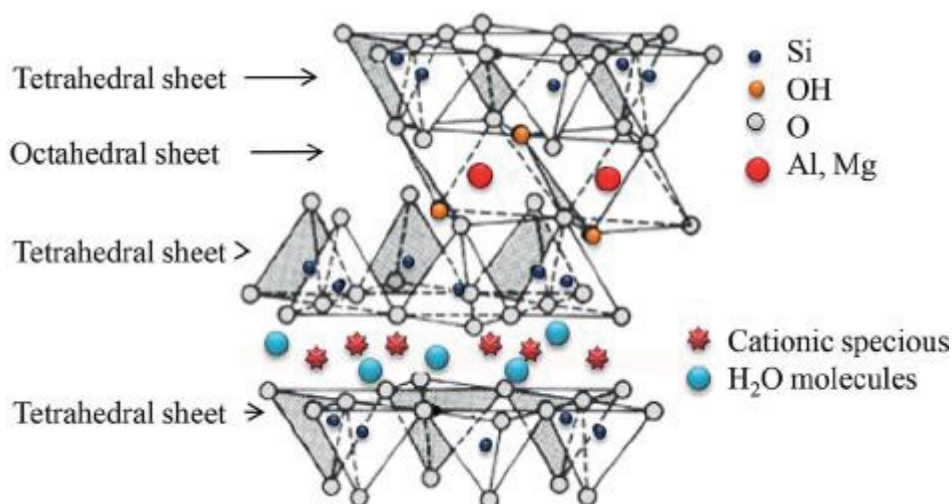


Figura 1 - Modelo de estrutura dos filossilicatos mostrando as camadas tetraédricas e octaédricas e como elas se relacionam com os cátions e ânions. Fonte: www.researchgate.net. Acessado em 18 de abril de 2017.

Os argilominerais nem sempre são compostos por um único mineral, cuja estrutura é perfeitamente reconhecida. Eles apresentam, na realidade, diversas modificações estruturais, assim como podem estar interestratificados com outros

minerais, gerando os denominados “argilominerais de camadas mistas” de acordo com Klein & Dutrow (2012). Algumas espécies de argilominerais podem apresentar ainda polimorfismo, quando a estrutura e a composição são idênticas, porém, estão empilhadas de modos diferentes (Brigatti *et al.*, 2006).

As interestratificações entre os minerais podem ocorrer de duas formas, regular ou aleatória (Figura 2). As sequências regulares são identificadas com nomes especiais como “rectorita” para mica e esmectita dioctaédrica interestratificadas, por exemplo (Brigatti *et al.*, 2006). Já as sequências cujo eixo 001 ou “c” é aleatória, o mineral é identificado utilizando-se o nome de ambos os componentes como illita-esmectita por exemplo.

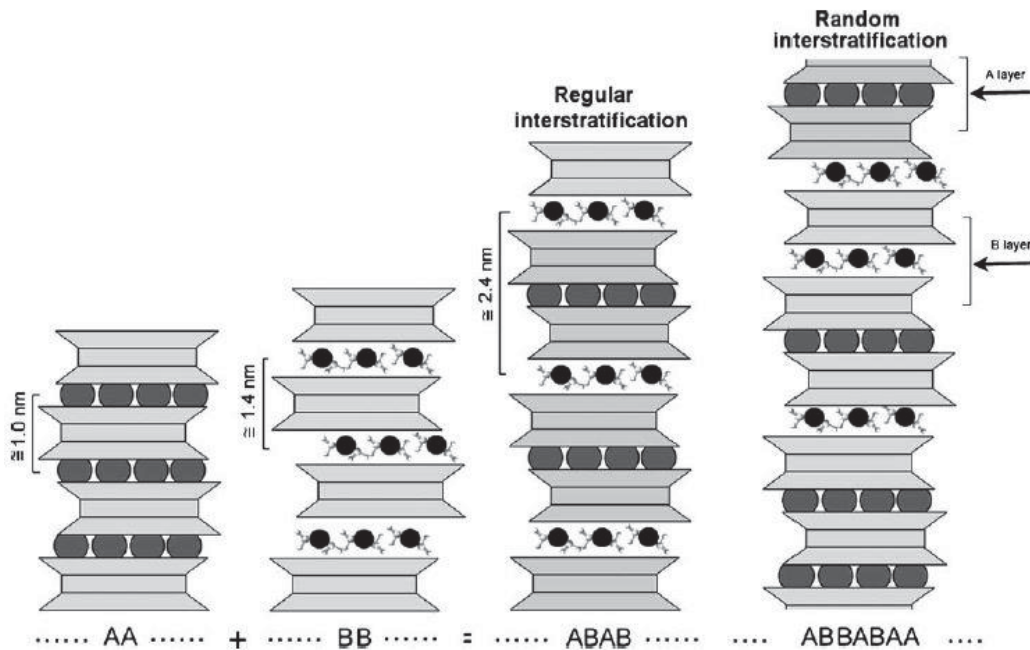


Figura 2 - Modelo de filossilicatos interestratificados. As camadas A e B apresentam diferentes periodicidades ao longo da direção c. Fonte: Modificado de Brigatti *et al.* (2006).

Os minerais do grupo da caulinita compreendem os politipos da dickita, nacrita e haloisita. São minerais dioctaédricos e sua composição geral é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Klein & Dutrow, 2012). A composição do grupo caracteriza-se pela predominância de Al^{3+} nos sítios octaédricos, embora possa haver substituição por Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e V^{3+} (Brigatti *et al.*, 2006). A estrutura dos minerais do grupo da caulinita depende das condições físico-químicas que prevaleciam durante sua formação. Eles ocorrem em diversos ambientes como solos, depósitos sedimentares e rochas crustais alteradas (Balan *et al.*, 2014). Os minerais do grupo da serpentina são trioctaédricos e incluem a lizardita, antigorita e crisotilo. Os minerais são ricos em Mg, cuja composição ideal é $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, embora sejam estruturalmente diferentes. Eles são subdivididos entre minerais com faixas de planos tetraédricos como a antigorita e a bementita e ilhas de tetraedros como a greenalita, por exemplo (Brigatti *et al.*, 2006).

A presença de cátions hidratados nos espaços entre os planos TOT caracterizam a maioria dos argilominerais 2:1 mais comuns, como a esmectita e a vermiculita. Os minerais da série da illita são dioctaédricos, não-expansíveis; possuem uma estrutura similar à da muscovita, contendo principalmente Al nos sítios octaédricos, embora haja algumas espécies trioctaédricas com Mg ou Fe (Nesse, 2004; Brigatti *et al.*, 2006). Os minerais do grupo da illita se formam, principalmente, inerente à rocha parental, a partir

do intemperismo de silicatos (principalmente feldspatos) e pela alteração de outros argilominerais sob diferentes condições de temperatura e pressão atuantes na superfície (Galán, 2006). A illita é comumente encontrada em solos e rochas sedimentares, geralmente interestratificadas com esmectita.

As esmectitas podem ser tanto dioctaédricas, como as espécies montmorilonita (Mg e Al), beidelita (Al) e nontronita (Fe); ou trioctaédricas, como a hectorita (Li) e saponita (Mg), por exemplo (Brigatti *et al.*, 2006). Os sítios octaédricos da esmectita podem conter Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , já nos tetraédricos, Si^{4+} , Al^{3+} e Fe^{3+} podem ser encontrados, e quando há a substituição de elementos, a carga iônica é balanceada pela presença de Ca^{2+} ou Na^{+} nos espaços entre as camadas (Nesse, 2004; Brigatti *et al.*, 2006). As esmectitas contêm água em diferentes formas, na superfície ou nos espaços entre as camadas e geralmente está associada a uma hidratação primária, relacionada a adsorção na superfície e condensação capilar em microporos (Brigatti *et al.*, 2006). Ao contrário da illita, as esmectitas formam-se nos solos a partir de rochas básicas, em ambientes de baixa drenagem e gradiente topográfico, alto pH, alta concentração de sílica e cálcio e baixa quantidade de potássio (Galán, 2006).

1.5. Participação microbiana na precipitação de minerais

A ação da atividade microbiana na precipitação mineral é um importante processo de produção de carbonatos em ambientes marinhos e não-marinhos (Dupraz *et al.*, 2004). O metabolismo microbiano acontece dentro de biofilmes compostos por substância polimérica extracelular (EPS - produzidos por bactérias) que atua na captura de nutrientes, controla as atividades enzimáticas extracelular e facilita ou inibe a precipitação carbonática (Dupraz *et al.*, 2004). As macromoléculas ácidas presentes no EPS absorvem os cátions presentes na solução aquosa, principalmente os divalentes, como o Ca^{2+} (Arp *et al.*, 1999).

A precipitação carbonática inicia-se quando a disponibilidade de cátions no ambiente excede a capacidade de absorção do EPS, devido a um grande aporte de cátions na lagoa ou por descarboxilação (Arp *et al.*, 1999; Dupraz *et al.*, 2004). Além dessa característica do EPS, fatores físico-químicos da lagoa também são fundamentais para o controle da precipitação mineral, como o consumo de SO_4^{2-} , o pH e a alcalinidade, influenciando no metabolismo microbiano e nas condições ambientais (Dupraz *et al.*, 2008; Bontognali *et al.*, 2010).

Os minerais formados sob condições biológicas e/ou biogeoquímicas podem ser divididos em processos de biomineralização e organomineralização (Dupraz *et al.*, 2008). Os biominerais, formados pela biomineralização, são produzidos por organismos vivos, compostos por componentes minerais e orgânicos com suas próprias propriedades de forma, tamanho, cristalinidade e composição isotópica, como as carapaças de carbonato ou fosfato, por exemplo, que servem de esqueleto para alguns organismos (Dupraz *et al.*, 2008; Dong & Anhuai Lu, 2012). Portanto, os biominerais são relacionados unicamente ao processo de mineralização controlada por bactérias, sendo considerados uma prova direta da vida (Dupraz *et al.*, 2008).

Os organominerais, formados pela organomineralização, são produzidos pela interação de organopolímeros, compostos bio-orgânicos e/ou orgânicos não biológicos, sem evidência de esqueleto direto e controle biológico intracelular e extracelular. Os organominerais são, portanto, uma evidência indireta de vida e podem ser subdivididos em organominerais biologicamente induzidos ou influenciados (Dupraz *et al.*, 2008). A mineralização biologicamente induzida, segundo Dupraz *et al.* (2008), resulta da

interação direta das atividades biológicas e o ambiente, onde a atividade celular é diretamente relacionada à nucleação, crescimento, morfologia e posicionamento final do mineral, formando um esqueleto interno ou externo.

A mineralização influenciada por bactérias é definida como uma mineralização passiva da matéria orgânica (biogênica ou abiogênica), cujas propriedades influenciam na morfologia e composição dos cristais e nos aspectos físico-químicos do ambiente (Dupraz *et al.*, 2008). Neste processo, os parâmetros externos e ambientais são os principais responsáveis para a criação das condições de precipitação mineral e a presença de organismos vivos apenas contribui para essas mudanças ambientais, como quando bactérias fotossintetizantes removem o CO₂ da solução aquosa, elevando o pH e provocando a precipitação de carbonatos (Dupraz *et al.* 2008, Burne & Moore 1987).

Microbialitos são depósitos organosedimentares cuja acreção é resultado do trapeamento de sedimentos detríticos por uma comunidade microbial bentônica (CMB) e/ou são formados por precipitação mineral *in situ* (Burne & Moore, 1987). Eles também são definidos como estruturas organosedimentares, onde cada camada contém diferentes microrganismos com atividades metabólicas distintas (Dupraz *et al.*, 2004).

Os microbialitos, de acordo com Burne & Moore (1987), foram definidos como finas lâminas onde a CMB está dispersa no sedimento detrítico pouco consolidado; como esteiras onde a CMB está associada aos sedimentos trapeados ou como uma massa compacta produzida pela mineralização intrinsecamente associada à CMB. Essas características, foram mais tarde redefinidas por Dupraz *et al.* (2008) como processos de organomineralização (influenciada e induzida) e biomineralização, respectivamente. Os microbialitos podem ser compostos por diferentes assembleias minerais, sendo a mais comum a carbonática, que também pode estar associada a compostos silicáticos e fosfáticos (Rumbelsperger, 2013). Eles são classificados em três categorias principais, baseando-se nas suas características macroscópicas: estromatólitos, trombólitos e leiólitos (Dupraz *et al.*, 2008).

1.6. Precipitação de argilominerais em ambientes lacustres

Diferentes estudos em bacias sedimentares na península ibérica e no continente africano revelam a presença de argilominerais magnesianos associados a sequências evaporíticas, cujo ambiente deposicional é interpretado como lagoas alcalinas, ricas em carbonato e expostas a episódios alternados de entrada de sedimentos detríticos e exposição subaérea (Hay *et al.*, 1995; Pozo & Casas, 1999 e Buey *et al.*, 2000). Semelhante ao que ocorreu nesses ambientes, o Pantanal apresenta praticamente os mesmos parâmetros ambientais interpretados para as regiões citadas acima, e Furquim (2007) relata a presença de diferentes tipos de esmectitas, interpretadas como sendo dioctaédricas (ricas em Al³⁺ e Fe²⁺) nas porções raramente afetadas pelas variações sazonais do nível da água e trioctaédricas (ricas em Mg²⁺ - geralmente saponita e estevensita) nos locais mais afetados.

Os argilominerais magnesianos (Tabela 1) se formam principalmente a partir de processos evaporíticos, cuja precipitação está condicionada à parâmetros como pH, razão Mg/Si, salinidade, presença de material detrítico e matéria orgânica (Pozo & Casas, 1999; Tosca & Masterson, 2014; Tosca & Wright, 2015). Esses argilominerais, segundo Tosca & Wright (2015) são bastante sensíveis às mudanças de pH, CO₂ e presença de matéria orgânica nos estágios iniciais da diagênese, influenciando diretamente na dissolução, precipitação e acumulação delas.

Tabela 1- Principais argilominerais magnesianos, suas composições químicas e razões Mg/Si e Al/Si. Fonte: Modificado de Calvo *et al.* (1999).

Argilominerais	Composição	Mg/Si	Al/Si
Esmectitas Trioctaédricas	Saponita $(Ca,Na)_{0.3}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2(OH)_2 \cdot 4 H_2O$	0,76-0,87	0,07-0,18
	Hectorita $Na_{0.3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(F,OH_2)$	0,67	0,0
	Estevensita $Na_{0.15}Mg_3Si_4O_{10}(OH)_4$	0,75	0,0
Paligorskita	$(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4H_2O$	0,17-0,49	0,02-0,31
Sepiolita	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$	0,67	0,0
Kerolita	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$	0,75	0,0

A nucleação dos argilominerais magnesianos inicia-se com a geração de um gel, composto por um agregado de nanopartículas hidratadas de silicatos de magnésio (Tosca & Wright, 2015). De acordo com os autores, esse gel é encontrado em fluidos com alta salinidade e pH e persistem apenas durante os estágios iniciais da diagênese, que com a progressiva desidratação tende a gerar argilominerais mais ordenados e cristalinos (Figura 3).

Com o avanço dos processos diagenéticos e o aumento da salinidade e pH, o gel de sílica e magnésio “transforma-se” primeiramente em kerolita, em seguida em kerolita-estevensita interestratificada e então em estevensita, que também pode ser formada por precipitação direta da solução (Pozo & Casas, 1999). De acordo com Tosca & Wright (2014), a nucleação pode ser homogênea, quando ocorre diretamente a partir da solução supersaturada; ou heterogênea, a partir de uma superfície pré-existente como argilas detríticas ou EPS, não necessitando de uma solução supersaturada.

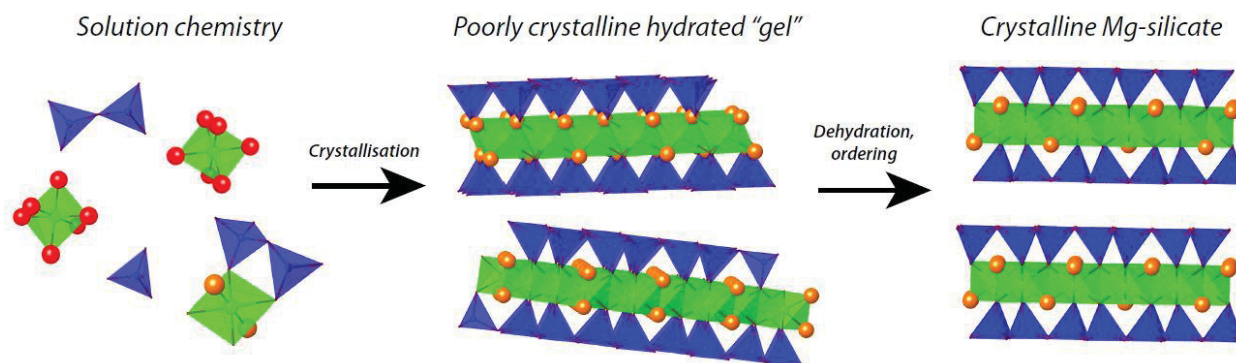


Figura 3 - Estágios de formação de argilominerais magnesianos. Da esquerda para direita observam-se moléculas dispersas na solução química, que ao atingir o máximo de saturação, precipita um gel hidratado de Mg-silicatos, com baixa ordenação e cristalinidade, que com a evolução dos processos diagenéticos, transforma o gel em um argilomineral magnesiano ordenado e cristalino. Fonte: Modificado de Tosca & Wright (2014, 2015).

Assim como os fatores físico-químicos, os microrganismos exercem um papel importante na concentração, transporte e sedimentação de elementos e na cristalização de minerais no ambiente, sendo muito comum a existência de tapetes microbianos associados a argilominerais (Cygan & Tazaki, 2014; Dong, 2012). Os microbialitos são amplamente difundidos nos ambientes hipersalinos modernos e antigos, e a precipitação mineral resulta da interação entre o metabolismo microbiano, a matriz orgânica e os parâmetros ambientais (Pace *et al.*, 2016)

Os argilominerais magnesianos podem se formar em substratos pré-existentes, como nos EPS das esteiras microbianas (Tosca & Wright, 2015). Entretanto, em ambientes onde há metanogênese proveniente da matéria orgânica, acontece a dissolução dos argilominerais através de reações de oxirredução e pela liberação de elementos metabólicos no ambiente, como o CO₂, que quando adicionado à solução, torna o pH mais ácido, logo, a solubilidade desses argilominerais aumenta (Tosca & Wright, 2015; Dong, 2012). Os argilominerais gerados a partir da ação microbiana recente tem geralmente baixa cristalinidade e com o passar do tempo, essa cristalinidade tende a aumentar (Dong, 2012).

1.7. Pantanal Matogrossense

A área de estudo do Pantanal ficou concentrada nas fazendas Nhumirim e Barranco Alto, na região de Nhecolândia, no estado do Mato Grosso do Sul (Figura 4). A Fazenda Nhumirim da Embrapa está localizada no centro da Nhecolândia (região rachurada no mapa), cujo principal acesso é pela cidade de Corumbá/MS. A Fazenda Barranco Alto localiza-se no limite sul da Nhecolândia, próxima ao município de Aquidauana/MS. O Pantanal Sul-Mato-Grossense é uma bacia sedimentar quaternária, internacionalmente conhecido como uma das maiores áreas úmidas do mundo, com cerca de 200.000 km² (Por, 1995; Assine, 2003; Furquim, 2007).

O conceito de “áreas úmidas” indica que a região é constantemente alagada por águas rasas, seja por períodos temporários ou permanentes (Furquim, 2007), uma vez que a região está inserida na bacia hidrográfica do alto rio Paraguai (Assine, 2003). É possível destacar na paisagem do Pantanal alguns elementos como as baías (lagoas sazonais, de baixa salinidade), salinas (lagoas mais perenes, com alta salinidade), cordilheiras (pequenas elevações ao redor das lagoas), vazantes (drenagens pouco definidas) e corixós - seção transversal desenvolvida a partir das vazantes (Barbiéro *et al.*, 2002; Almeida *et al.*, 2003). Furquim (2007) por sua vez, ampliou a caracterização das unidades hidrográficas, identificando-as como: rios permanentes, grandes lagoas perenes que possuem até centenas de km² de dimensão nas épocas de cheia, pequenas lagoas de água doce (baías), pequenas lagoas de água salgada (salinas) e as vazantes, definidas como cursos de água temporários.

No geral o clima na região do Pantanal é quente, e é possível dividir o ano em duas estações sazonais de acordo com o regime de chuvas. Uma estação é seca e ocorre durante o inverno (maio a setembro), com cerca de 180 mm de precipitação e a outra é úmida, e ocorre durante o verão (outubro a abril), com cerca de 855 mm de precipitação (Assine *et al.*, 2015).

A bacia do Pantanal foi formada a partir de uma reativação tectônica do soerguimento Andino durante o último evento compressivo há aproximadamente 2,5 Ma (Ussami *et al.*, 1999). O Pantanal é, portanto, uma bacia tectonicamente ativa, com falhas refletindo a subsidência de distintos blocos e cujas feições geomorfológicas representam a consequência de uma complexa história de mudanças climáticas, tectônicas e geográficas desde o final do Pleistoceno (Assine, 2003; Assine & Soares, 2004; Warren *et al.*, 2015).

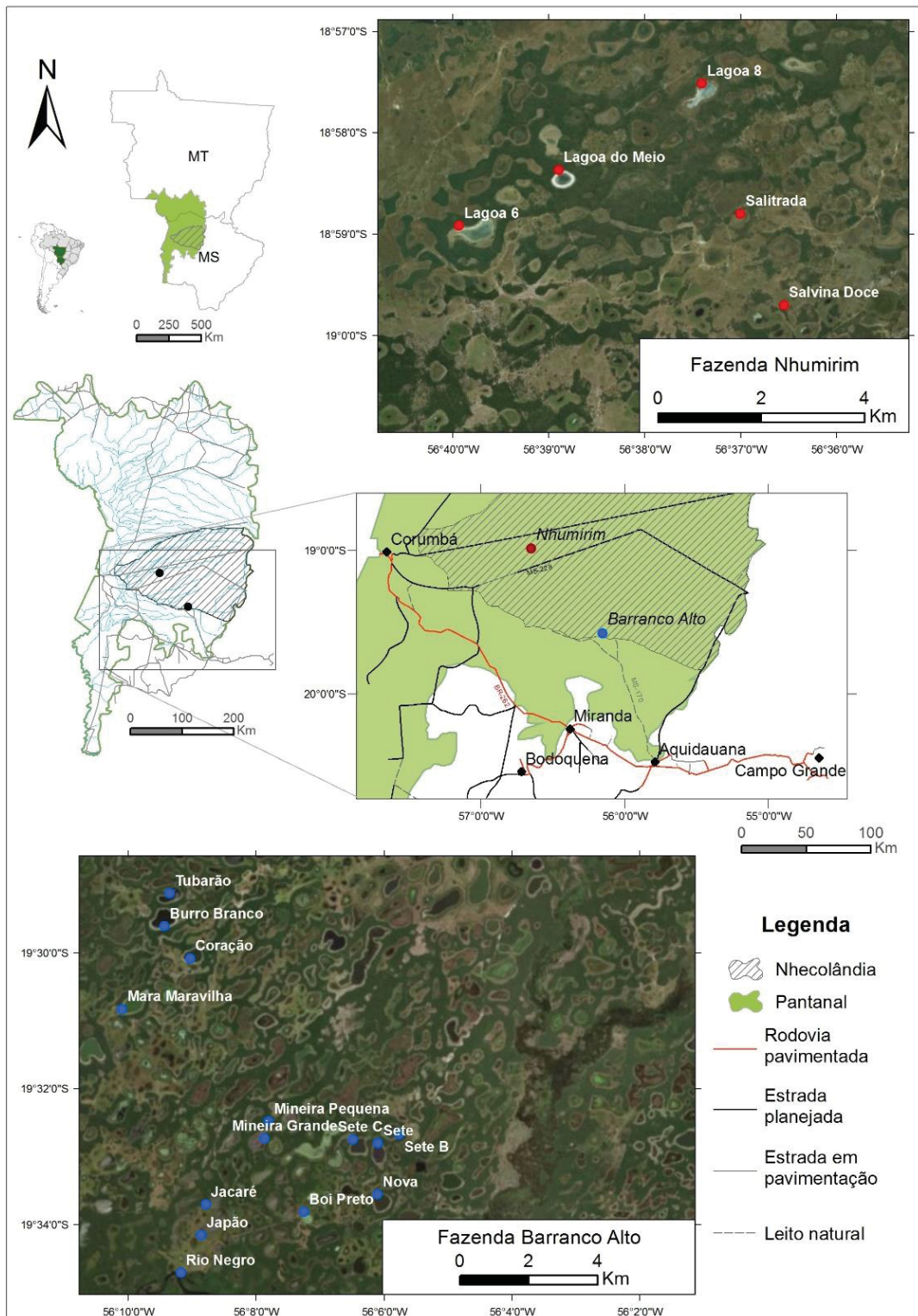


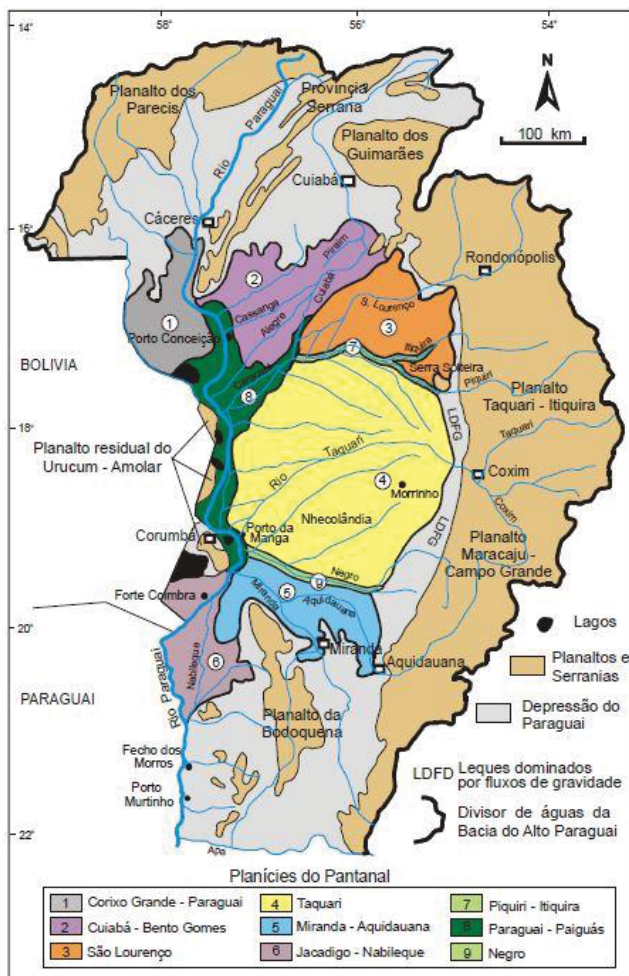
Figura 4 - Localização do Pantanal e da sub-região de Nhecolândia nos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (Brasil), onde estão situadas as lagoas da fazenda Barranco Alto.

As unidades proterozoicas compreendem o embasamento da bacia e os planaltos adjacentes, como os planaltos de Maracaju-Campo Grande e Taquari-Itiquira a leste, Guimarães e Parecis a norte, Urucu-Amolar a oeste e Bodoquena a sul (Barbiéro *et al.*, 2002; Assine, 2003) (Figura 5). A bacia do Pantanal encontra-se sobre os cratões Amazonas e Rio Apa, cujo limite à leste é o cinturão móvel Paraguai-Araguaia. Essas

unidades são formadas por rochas metamórficas de baixo-grau e magmáticas neo-proterozoicas do Grupo Cuiabá e representam as unidades mais antigas do embasamento (Warren *et al.*, 2015).

Com o início da quebra do supercontinente Rodínia, diversas bacias sedimentares do tipo rifte começaram a se formar, seguido de processos de subsidência e desenvolvimento de margens passivas, que contribuíram para a acumulação de sequências carbonáticas e terrígenas marinhas, como as unidades que compõem os Grupos Corumbá (Maciço de Urucum), Araras e Jacadigo. Mais tarde, durante a formação do Gondwana, essas sequências foram intensamente deformadas e metamorfizadas, seguido por um período de certa estabilidade tectônica, que durou até cerca de 360Ma, quando novamente reiniciou uma atividade tectônica que dura até os dias atuais, responsável pelo soerguimento dos planaltos e platôs (Warren *et al.*, 2015). Além dos litotipos de idade Proterozoica, o embasamento ainda é composto por sequências paleozoicas e mesozoicas da Bacia do Paraná (Planaltos Taquari-Itiquira e Maracaju-Campo Grande), estáveis há 300 mil anos (Warren *et al.*, 2015; Assine *et al.* 2015).

O empilhamento sedimentar do Pantanal chega a cerca de 550 metros de profundidade e é composto principalmente por sedimentos siliciclásticos com afinamento textural para o topo, cuja proveniência está relacionada ao intemperismo das rochas presentes nos planaltos adjacentes (Almeida *et al.*, 2003; Assine, 2003; Assine & Soares, 2004). O trato de sistemas deposicionais do Pantanal é uma planície fluvial meandrante que atua como um sistema distal de vários leques aluviais, sendo o mais importante, o megaleque do Rio Taquari (Assine, 2003).



O megaleque do Rio Taquari possui cerca de 54000 Km² de área, com uma forma aproximadamente circular (Figura 6). É o maior dos leques aluviais do Pantanal, com altitudes que variam de 190m no ápice e 85m na base, cujo fluxo flui dos planaltos Maracaju-Campo Grande e Taquari-Itiquira para o rio Paraguai, a oeste (Assine, 2003).

Figura 5 - Mapa da bacia do Alto Rio Paraguai. As planícies incluem leques aluviais (1 a 6) e planícies fluviais (7 a 9). Os planaltos localizam-se nas bordas da bacia, de cor marrom claro. Modificado de Assine (2003).

As lagoas podem ser classificadas utilizando-se diferentes parâmetros como condutividade elétrica, pH e atividades microbiológicas. No geral, elas são divididas entre lagoas salinas e lagoas de água doce, e dependendo do trabalho, as lagoas recebem diferentes nomes (Tabela 2). Para este trabalho, adota-se a classificação mais recente, a de Bergier *et al.* (2015)

Tabela 2 - Diferentes classificações das lagoas salinas e de água doce da Nhecolândia. Fonte: Almeida *et al.* (2007); Furquim (2007) e Bergier *et al.* (2015).

Trabalhos	Classificação							
	Lagoas Salinas				Lagoas de água doce			
	Nome	Critérios			Nome	Critérios		
		C.E ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Carac. Biol.		C.E ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	pH	Carac. Biol.
Almeida <i>et al.</i> 2007	Salina	>750	-	-	Hipossalina	<750	-	-
Furquim <i>et al.</i> 2007	Salina	-	> 9.0	-	Baixas	-	< 8.0	-
Bergier <i>et al.</i> 2015	Salina	700 - 65.000	7.9 - 10.5	Cianobactérias	Água doce ou macrófita	< 2.000	< 7.5	Fotossíntese
					Oligosalinas ou bacterianas	500 - 5.000	7 - 9.5	Metabolismo Heterotrófico

De acordo com Bergier *et al.* (2015), as lagoas podem coexistir na mesma região devido ao solo arenítico/argiloso de baixa permeabilidade, que permite às lagoas manterem suas características físico-químicas sem que haja contaminação da água dos aquíferos, de águas superficiais e de outras lagoas. Entretanto, os três tipos de lagoas podem se transformar em qualquer outro tipo dependendo das mudanças de nutrientes e alcalinidade que possam ocorrer nas lagoas e do regime de chuvas. Em períodos de clima úmido, predominam as lagoas tipo macrófitas, enquanto que longos períodos de estiagem favorecem a formação de lagoas salinas (Bergier *et al.*, 2015).

Segundo Bergier *et al.* (2015), a quantidade de lagoas de macrófitas é inversamente proporcional às bacterianas, assim como estas últimas também são em relação às salinas. Esta relação mostra que há uma grande probabilidade das lagoas de macrófitas se transformarem em lagoas bacterianas, e estas, por sua vez se transformarem em lagoas salinas, sendo, portanto, as lagoas bacterianas um estágio intermediário entre as lagoas de macrófitas (clima predominantemente úmido) e as lagoas salinas (clima predominantemente seco).

Devido à influência da alcalinidade residual da calcita, da evaporação e da precipitação mineral, a água das lagoas desenvolve um padrão alcalino sódico. Além disso, em lagoas bacterianas e salinas a atividade biológica exerce um importante papel no processo de “alcalinização” (Bergier *et al.*, 2015). A Nhecolândia apresenta-se levemente soerguida em relação às planícies à nordeste, o que pode estar relacionado ao lineamento transbrasileiro que corta a região e que interfere na distribuição dos diferentes tipos de lagoas, estando as lagoas salinas aproximadamente alinhadas na direção N40E, enquanto que as lagoas de água doce apresentam direção N70E, ambas discordantes das direções das drenagens atuais (Almeida *et al.*, 2007).

2. CAPÍTULO II – Materiais e Métodos

Diversas técnicas analíticas foram empregadas para identificar e caracterizar a mineralogia e a geoquímica dos sedimentos, litotipos e água das lagoas estudadas na Fazenda Barranco Alto e Fazenda Nhumirim (Figura 7).

Desta forma, os métodos incluem análises da composição química e isotópica da água das lagoas, realizadas no Laboratório de pesquisas hidrogeológicas (LPH/UFPR) e no Instituto de Geologia da ETH Zürich (Suíça), respectivamente, e composição mineralógica, química e isotópica dos sedimentos, cujas análises foram feitas principalmente no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR/UFPR), além do centro de microscopia eletrônica (CME/UFPR) e o *Centro de Instrumentación Científica* da Universidade de Granada (Espanha).

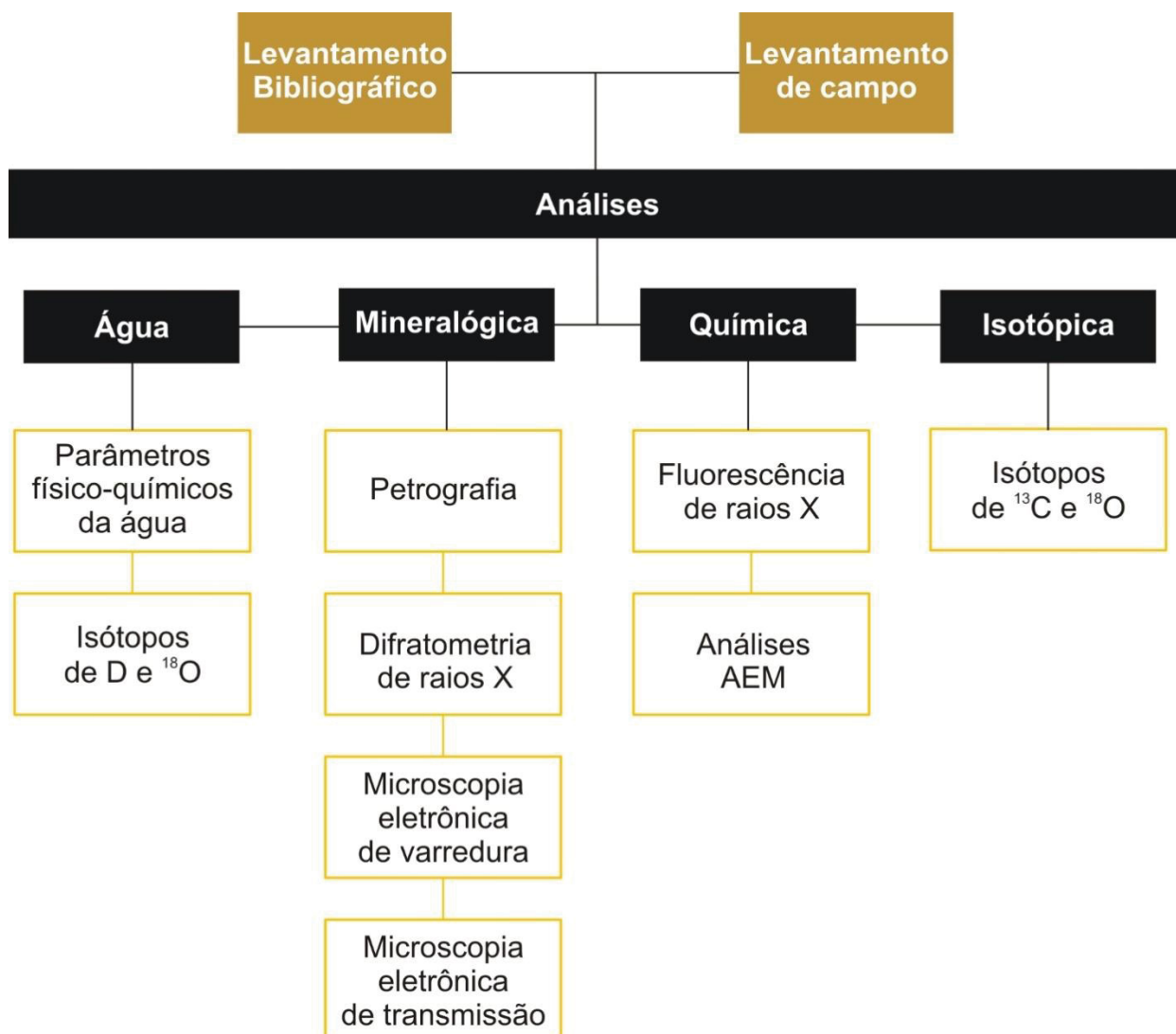


Figura 7- Fluxograma dos métodos e técnicas que serão utilizados na pesquisa

2.1. Metodologia de Campo

A primeira etapa de campo foi realizada entre os dias 26 e 30 de junho de 2017 na fazenda Barranco Alto, onde foram estudadas onze lagoas e o Rio Negro e foram coletadas 31 amostras de sedimentos e 20 amostras de água. A segunda etapa de campo foi realizada na Fazenda Nhumirim, entre 20 e 24 de agosto de 2018, onde foram estudadas cinco lagoas e o Rio Paraguai, e coletadas 44 amostras de sedimentos e 20 amostras de água. A terceira etapa foi novamente na Fazenda Barranco Alto, entre 17 e 21 de setembro de 2018, onde foram estudadas as mesmas lagoas que no ano anterior, apenas com a adição de uma nova, totalizando 12 lagoas. Nessa etapa foram coletadas 87 amostras de sedimentos e 45 amostras de água.

Em todas as lagoas e nos rios, foram coletadas amostras de sedimentos e água ao longo de uma sequência que iniciava-se na beira e ia até aproximadamente o centro do lago, quando era possível, estabelecendo um espaçamento de cerca de 15 metros entre um ponto e outro, sendo eles: P1 (trincheira – beira do lago ou rio); P2 (borda do lago ou rio); P3 (intermediário dentro do lago ou rio) e P4 (centro do lago), como ilustra a Figura 8a. Nas lagoas com coluna de água acima de 1m de profundidade, foram coletadas apenas amostras da borda.

As amostras de sedimentos eram coletadas com o auxílio de um *push-core*, e para a melhor caracterização das amostras, elas eram divididas em base, meio e topo, sendo o topo a região de maior contato com a água do lago/rio (Figura 8b). As amostras de água eram coletadas a cerca de 20 cm de profundidade (quando era possível) em recipientes de plástico para as análises químicas (1 litro de amostra) no LPH e análises isotópicas (50 ml de amostra) na Universidade de Zürich (Figura 8c). Em cada lagoa foram mensurados dados de pH, condutividade elétrica, temperatura e sólidos totais dissolvidos através de uma sonda multiparamétrica.

No total, foram coletadas cerca de 160 amostras de sedimentos, tendo sido analisadas 95 delas, e 32 amostras de água foram analisadas no LPH e 50 foram analisadas em Zürich.

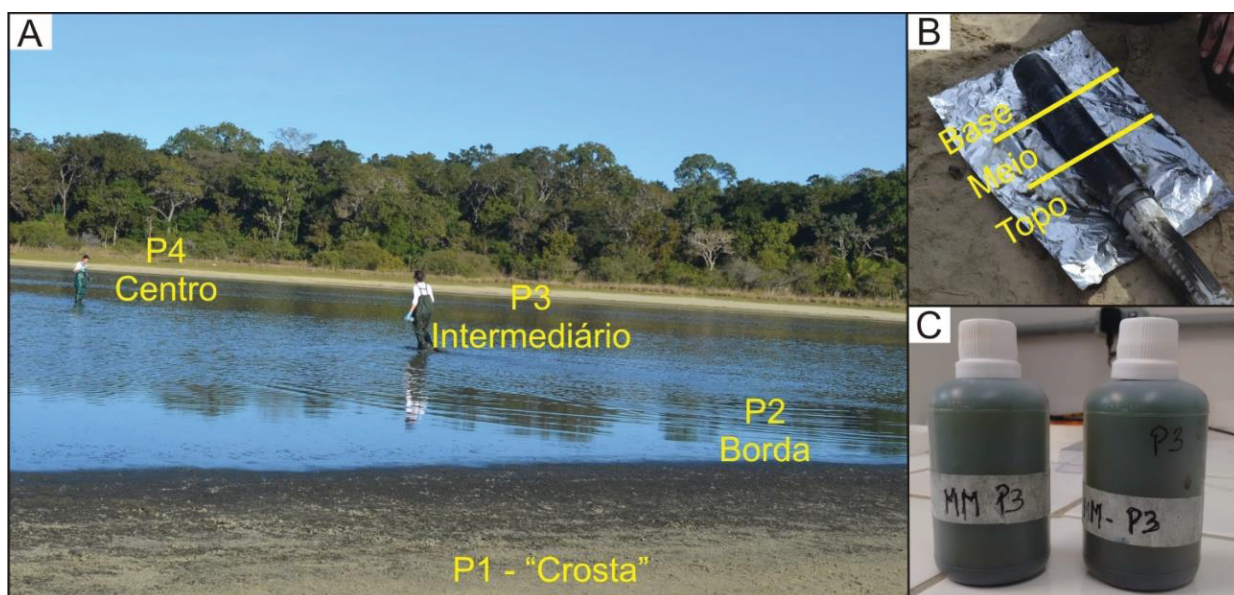


Figura 8 - A) Representação dos quatro pontos de coleta ao redor e dentro das lagoas; B) *Push-core* utilizado na coleta de sedimentos, que eram divididos em base, meio e topo e C) Amostras de água em recipientes de plástico.

2.2. Análise físico-química da água

As amostras da primeira etapa de campo continham colóide e matéria orgânica, apresentando um aspecto viscoso. Dessa forma, elas foram filtradas no LPH, primeiramente com o auxílio de uma bomba de vácuo, seguindo-se uma sequência de três tipos de filtros: 1) papel filtro quantitativo com poro de 7,5 μ m, 2) microfiltro de fibra de vidro com poro de 0,6 μ m e 3) membrana de celulose com poro de 0,45 μ m. Nas demais etapas, as amostras foram previamente filtradas em campo, através de um filtrilo de celulose, com poro de 0,45 μ m.

Os parâmetros analisados no LPH são descritos na Tabela 3. As concentrações estão representadas em mg/L e através da abundância em miliequivalente por litro, as amostras foram classificadas seguindo o diagrama de Piper.

Tabela 3 - Parâmetros e seus respectivos métodos analíticos conforme a rotina do LPH.

Parâmetro	Método analítico LPH
pH	Potenciométrico
Condutividade	-
Cloretos	Titulométrico – nitrato de mercúrio
Sulfatos	Turbidimétrico
Fluoretos	Colorimétrico – Spadnss
Fosfatos	Colorimétrico – ácido ascórbico
Nitritos	Colorimétrico
Nitratos	Redução pelo cádmio
Sólidos totais dissolvidos	Gravimétrico
Alcalinidade total Carbonatos Bicarbonatos Hidróxidos	Titulométrico
Cálcio Magnésio	Titulométrico - EDTA
Sódio Potássio	Emissão de chama
Ferro total	Fenantrolina
Sílica solúvel	Molibdato

2.3. Petrografia

A maioria das amostras coletadas compreendem sedimentos da superfície do fundo da lagoa. Apenas na lagoa Coração e no barranco às margens do Rio Negro foram coletadas crostas de sedimentos já solidificadas e com elas foi possível confeccionar lâminas petrográficas.

O objetivo da análise petrográfica é caracterizar e compreender a composição mineral, estruturas e texturas sedimentares, em especial a relação entre o carbonato e a fração argila, ainda que no microscópio seja difícil de identificar os tipos de argilominerais. A descrição das amostras e captura de fotomicrografias são realizadas em microscópio petrográfico modelo *Zeiss Image A2m*.

2.4. Difractometria de raios X

A técnica de difratometria de Raios X consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados pelos átomos dos minerais (Gobbo, 2009). O fenômeno de difração de raios X acontece porque cada elemento tem seu espectro de emissão característico. Os minerais têm estrutura tridimensional ordenada com periodicidades características ao longo dos eixos cristalográficos e os átomos estão separados entre si por distâncias interplanares da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (Gomes *et al.*, 1984; Klein & Dutrow, 2012).

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos, que são excitados pelo campo elétrico. Dessa forma, o elétron dispersa o feixe incidente e as ondas dispersas pelos diversos elétrons dos átomos combinam-se, difratando a radiação X (Gomes *et al.*, 1984). Quando um feixe de raios X atinge um plano de átomos, estes o difratam em duas direções principais, a do prolongamento e a da reflexão do feixe. A condição da difração vai depender da diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios X e ela é determinada pela lei de Bragg:

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

Onde n é um número inteiro, correspondente à ordem de difração; λ é o comprimento de onda da radiação X; d a distância interplanar e θ o ângulo entre o feixe e o plano de uma face hkl do cristal (Gomes *et al.*, 1984). O feixe difratado, transformado pelo detector em forma de contagem de pontos é normalmente expresso através de picos, que constitui o difratograma. As informações obtidas de cada pico são a intensidade, a posição angular (2θ) ou a distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados (Gobbo, 2009).

As análises de DRX foram executadas no difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo *Empyrian* com detector X-Celerator, sob as condições de radiação $\text{CuK}\alpha$ e leituras com *scan rate* de $0.5^\circ/\text{min}$, sob voltagem de 40kv, corrente de 30mA e intervalo de varredura de 3 a $70^\circ 2\theta$ nas análises de rocha total, enquanto que nas análises da fração argila as condições de leitura foram de 10,16 segundos por *step* sob voltagem de 45kv, corrente de 40mA e intervalo de varredura de 3.5 a $30^\circ 2\theta$.

Afim de identificar a composição mineral total da rocha, foi empregado o método da rocha total, seguindo a rotina de secagem, moagem (30g) e confecção da pastilha prensada com pó não orientado. Para a identificação da fração argila, foi necessário realizar diversas preparações, pois seguindo a rotina de análises vigente no LAMIR, não foi possível identificar os picos de argilominerais. Dessa forma, as etapas de preparação são descritas no item a seguir.

2.4.1. Técnicas experimentais para a separação da fração argila

No total foram feitas cinco tentativas de preparação de amostras para a identificação da fração argila (Tabela 4). Na primeira tentativa, foi utilizada a amostra obtida da pulverização em panela de tungstênio e a técnica para a identificação dos argilominerais empregada seguiu a rotina de análises do laboratório, que consiste na obtenção do sobrenadante a partir da dispersão da amostra em água destilada na proporção de 10g de pó para 100ml de água deionizada, em beakers de 500ml. Para

desagregação, as amostras foram levadas a um ultrassom por 1 minuto com a adição de cerca de 0,1g de pirofosfato de sódio (defloculante).

Após a desagregação as amostras foram acondicionadas em provetas de 100 ml para um período de decantação de 2 horas. Após a decantação, a fração sobrenadante da coluna da proveta foi retirada com a ajuda de uma pipeta, para o preparo das lâminas de vidro, pela técnica do esfregaço e secas à temperatura ambiente (*air dried*). A leitura das lâminas não indicou os picos de argilominerais nas posições $2\theta < 20^\circ$ provavelmente devido à alta intensidade dos picos de quartzo nas amostras.

Tabela 4 - Descrição das preparações das amostras e os respectivos tratamentos empregados na identificação da fração argila.

Preparação	Tratamento fração argila
Pulverização em panela de tungstênio	Pipetagem do sobrenadante da amostra + água deionizada após 2h de decantação.
	Centrifugação a 500rpm e 1000rpm
Filtragem da água das lagoas	Sedimento depositado sobre os filtros
Desagregação em almofariz e peneiramento a seco em peneiras de 115 e 250 <i>mesh</i>	Pipetagem do sobrenadante da amostra + água deionizada após 2h de decantação.
Desagregação em almofariz e peneiramento com água em peneira de 350 <i>mesh</i>	Centrifugação da água + sedimento pós peneiramento por 7min a 750rpm e 30min a 3000rpm.

No segundo tratamento também foram utilizadas as amostras preparadas por pulverização. Nessa técnica, cerca de 5g de amostra foi dispersada em água deionizada em tubos e centrifugadas a velocidades de 500rpm e 1000rpm na centrífuga *Celm LS-3 plus*. Em seguida, o sobrenadante foi retirado com uma pipeta e disperso sobre uma lâmina de vidro, seco à temperatura ambiente. Novamente a leitura não indicou nenhum pico, provavelmente devido à pouca quantidade de material argiloso disperso no sobrenadante coletado.

A partir das membranas *millipore* utilizadas para a filtragem da água das lagoas, onde ficou depositado os sedimentos de tamanho argila que estavam em suspensão na água, foi feita a terceira tentativa de leitura no DRX. Para tanto, as membranas foram cortadas e colocadas sobre um suporte metálico. A leitura não mostrou nenhum pico novamente entre 3 e $30^\circ 2\theta$, mostrando-se uma técnica ineficaz.

Em seguida, foi feita uma nova preparação, seguindo o procedimento de desagregação de rocha proposto por Moore & Reynolds (1997). As amostras foram apenas desagregadas em almofariz de ágata com ajuda de um pistilo, a fim de que se aumentasse a superfície de área dos grãos. Depois, as amostras foram peneiradas em peneiras de 115 e 250 *mesh*, de modo que aumentasse a concentração dos minerais de tamanho argila.

A partir dessa preparação, o quarto tratamento para a fração argila consistiu na dispersão de 1g de amostra em 10ml de água deionizada com 2 gotas de pirofosfato já dissolvido (0,05g de pirofosfato em 50ml de água deionizada). O sobrenadante foi coletado com a ajuda de uma pipeta a 2 e 0,2cm de profundidade e o conteúdo foi disperso em lâminas de vidro, secos à temperatura ambiente. Novamente, a leitura no

DRX não indicou os picos de argilominerais, provavelmente devido à pouca quantidade de material argiloso na porção sobrenadante.

A última preparação foi adaptada a partir dos métodos de separação das partículas por tamanho, propostos por Moore & Reynolds (1997) e por informações verbais da Professora Edi Guimarães do Laboratório de Difractometria de Raios X da Universidade de Brasília. Utilizando a amostra desagregada em almofariz, cerca de 5 a 10g de amostra foram diluídos em cerca de 100 a 150ml de água deionizada e filtrados numa peneira de 350mesh.

As amostras resultantes da filtragem (sedimento + água) foram dispostas em tubos de 50ml e centrifugados na centrífuga *Jouan CR4i* da *ThermoElectron Corporation*, no laboratório de química da Polícia Federal. Primeiramente as amostras são centrifugadas a uma velocidade de 750rpm por 7 minutos, deixando como material de fundo sedimentos menores que 2 μ m.

O sobrenadante resultante dessa primeira centrifugação é então transferido para novos tubos, e centrifugados a uma velocidade de 3000rpm durante 30 minutos. O sobrenadante que resulta dessa segunda centrifugação é descartado, pois na maioria dos casos, a água fica límpida e o material de fundo residual é a máxima concentração do material com tamanho de 0,2 μ m (Figura 9a).

O corpo de fundo das amostras centrifugadas a 7min/750rpm e 30min/750rpm foram dispostas em lâminas de vidro, com duplicatas, e deixadas para secar à temperatura ambiente (Figura 9b e 9c). A leitura das amostras no DRX indicou os picos de argilominerais nas posições inferiores a 20°2 θ , dessa forma, foram empregados os tratamentos com solvatação por etileno-glicol e aquecimento a 550°C, a fim de identificar as diferentes espécies de argilominerais.

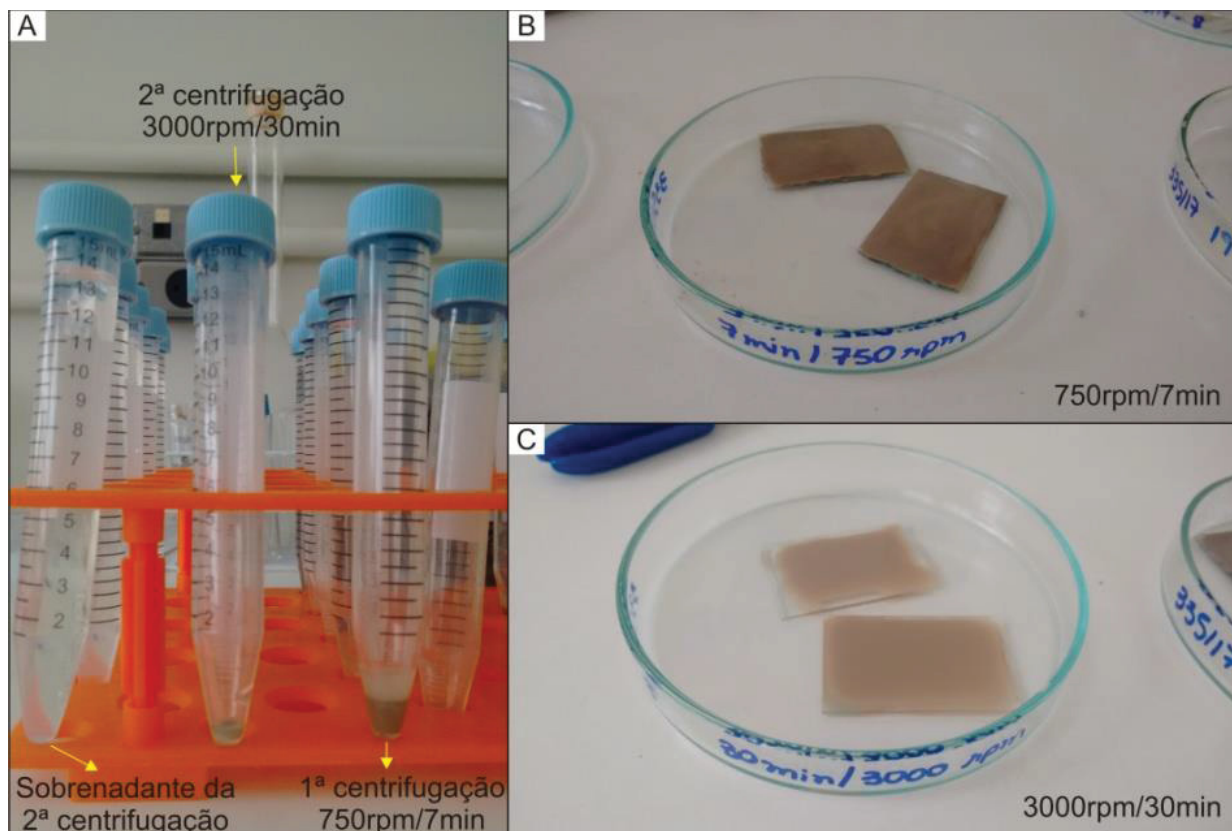


Figura 9 - A) Tubos com o corpo de fundo após as duas etapas de centrifugação e o material sobrenadante que resultou após a segunda etapa; B) Lâminas de vidro do corpo de fundo centrifugado à 750rpm e C) lâmina com o corpo de fundo centrifugado à 3000rpm.

2.4.2. Identificação dos argilominerais

Os argilominerais são identificados a partir das suas reflexões basais (001) e os seus padrões de difração possuem características bastante distintas em relação à posição, intensidade, forma e largura dos picos (Moore & Reynolds, 1997).

A intensidade dos picos é controlada pela composição química e a posição dos átomos na célula unitária. A largura dos picos é inversamente proporcional à principal direção de seus planos, ou seja, quanto mais finos os cristais, maior é a largura dos picos (Moore & Reynolds, 1997). Portanto, os minerais apresentam padrões de difração com posições 2θ e d -*spacings* bem definidos, sendo possível determinar qualitativamente as fases minerais, apenas pela identificação desses valores.

Embora a maioria dos minerais apresentem padrões de difração bem definidos, por vezes acontecem erros de leitura provenientes da forma de preparação ou problemas na aquisição dos dados por parte do equipamento, promovendo deslocamentos nos picos. Moore & Reynolds (1997) sugerem observar os picos do quartzo, como forma de identificar se os demais padrões estão deslocados ou não. Isso se deve porque a estrutura cristalina do quartzo, no geral, não apresenta substituições atômicas e seus picos são bastante intensos, estreitos e suas posições (26.65° e $20.85^\circ 2\theta$) não variam, servindo, portanto, como um padrão no qual se pode estimar a acurácia e precisão dos picos das demais fases minerais.

A Tabela 5 indica os principais argilominerais encontrados e os valores(d -*spacing*) dos picos 001 quando secos à temperatura ambiente (*airdried*) e sob os tratamentos com etilenoglicol e aquecimento a 550°C .

Tabela 5 - Principais argilominerais e seus respectivos $d(001)$ em *airdried* (seco à temperatura ambiente), tratados com etilenoglicol e aquecidos à temperatura de 550°C . Legenda: Dioc: dioctaédricas e trioc: trioctaédricas. Adaptado de Moore & Reynolds (1997) e Poppe *et al.* (2001).

Argilominerais	<i>Air dried</i>	Etileno-glicol	Aquecimento 550°C	Reflexão 060
Caulinita	7-7,1Å	sem mudança	colapso	1,49Å
Ilita	10,1Å	sem mudança	sem mudança	1,50Å
Glauconita	10,1Å	sem mudança	sem mudança	1,51Å-1,52Å
Paligorskita	10,4-10,5Å	sem mudança	colapso	1,56Å
Sepiolita	12-12,8Å	sem mudança	colapso	1,54-1,55Å
Esmectita (dioc)	15Å	16,9Å	10Å	1,50Å-1,52Å
Esmectita (trioc)	15Å	16,9Å	10Å	1,53Å-1,54Å
Vermiculita	~14Å	sem mudança	sem mudança	1,54Å
Clorita	~14Å	sem mudança	aumenta em intensidade	1,54Å

Na tabela 5 as esmectitas estão separadas apenas em dioctaédricas e trioctaédricas, onde a reflexão 060 é o principal parâmetro na distinção desses dois grupos. No entanto, as esmectitas compõem um grupo de várias espécies minerais (Tabela 6), além de geralmente ocorrerem interestratificadas com ilita ou vermiculita, o que faz com que os padrões comuns de reflexão das esmectitas variem de acordo com a proporção de cada mineral (Moore & Reynolds, 1997).

Para os argilominerais que são regularmente intercalados, ou seja, os dois componentes têm proporções iguais, os espaçamentos 001 do argilomineral é igual à soma dos espaçamentos de cada componente e o padrão de difração é denominado de

racional. Quando o empilhamento dos componentes é aleatório, o padrão de difração é chamado de irracional (Moore & Reynolds, 1997).

Para identificar os argilominerais interestratificados, é necessário considerar todo o padrão de difração, além da posição do pico e sua intensidade. Os picos são amplos quando uma das reflexões de cada um dos componentes está bem distante uma da outra e “pontagudos”, quando as reflexões estão próximas, fazendo com que elas “se somem” e fiquem ainda mais acentuadas (Moore & Reynolds, 1997).

Tabela 6 - Valores de $d(001)$ e $d(060)$ e suas posições 2θ das esmectitas dioctaédricas e trioctaédricas. Adaptado de Moore & Reynolds (1997).

	Esmectitas	$d(001)\text{Å}$	$^{\circ}2\theta$	$d(060)\text{Å}$	$^{\circ}2\theta$
Dioctaédrico	Montmorilonita	15	5.89	1,492-1,504	62.22-61.67
	Beidelita	4,52	19.62		
	Nontronita	15,4	5.73	1,52	60.9
Trioctaédrico	Saponita	12,3	7.18	1,52	60.95
	Hectorita	15,8	5.59	1,53	60.51
	Estevensita	15,5	5.7	1,518	60.99

Ilita/Esmectita (I/E) é o argilomineral mais comum nas rochas sedimentares e solos (Sródon, 1980). Alguns indicativos da presença de esmectita e ilita são as significativas mudanças nos difratogramas preparados com etilenoglicol e a presença de uma reflexão na região entre 16 e $17.7^{\circ} 2\theta$, respectivamente. Além disso, é possível identificar qualitativamente a presença de I/E pela técnica de queima da amostra, quando o padrão resultante se assemelha ao padrão da ilita pura, com o pico 001 com d -spacing de 10Å (Moore & Reynolds, 1997).

É possível ainda estimar a proporção dos componentes a partir da composição específica de cada espécie. Quando há a maior presença da ilita (cerca de 70%), há uma forte reflexão em posições angulares baixas ($6,5^{\circ} 2\theta$, $13,3\text{Å}$). Quando não há I/E, o pico 001 da ilita pura apresenta uma concavidade na direção de maior ângulo, enquanto que quando há I/E, o difratograma preparado com etilenoglicol apresenta um aumento na assimetria do pico 001 na direção de menor ângulo, indicando ser uma I/E de baixa expansão (Moore & Reynolds, 1997).

2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para fornecer informações de detalhe, como a identificação mineral e das suas feições morfológicas superficiais, intercrescimentos cristalinos, texturas ou relações de reação, com resolução de 5 a $2,5\text{nm}$ (Klein & Dutrow, 2012). A imagem eletrônica é formada pela interação da incidência de um feixe de elétrons com a superfície da amostra, através de um filamento de tungstênio em condições de vácuo, produzindo elétrons e fótons que são coletados por detectores e convertidos em sinal de vídeo (Dedavid *et al.*, 2007).

Diferentes respostas podem ser captadas dependendo do detector selecionado, que incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, catodoluminescência e elétrons absorvidos pelo espécime (Klein & Dutrow, 2012). Os sinais obtidos pelos elétrons secundários (*secondary electron* – SE), também conhecidos como de baixa energia, geram imagens de alta resolução, onde o relevo da amostra contribui para o contraste da imagem. Já o sinal resultante dos elétrons retroespalhados (*backscattering electron* – BSE), de alta energia e de espalhamento elástico provém de níveis mais internos da amostra, gerando imagens topográficas e de composição, indicando, principalmente, diferenças de densidade dos materiais (Dedavid *et al.*, 2007).

Além dos diferentes tipos de imagem que podem ser obtidas, pode ainda estar acoplado ao MEV um espectrômetro de raios X por dispersão de energia (*Energy Dispersive System*– EDS) que permite a análise química qualitativa e semi-quantitativa da amostra, podendo ser aplicado como uma varredura do campo analisado, ou identificado pontualmente, permitindo a análise de variações composicionais dentro de um mineral, entre minerais e componentes da amostra (Dedavid *et al.* 2007; Klein & Dutrow, 2012). As análises são feitas no microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL 6010LA, com EDS modelo EX-94410T1L11, utilizando pedaços de amostras secas à 50°C, com metalização feita em ouro e paládio.

2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica moderna e muito importante no detalhamento morfológico, estrutural e químico de cristais individuais. Assim como o MEV, o MET fornece informações de extremo detalhe, sendo possível avaliar com essa técnica a textura, a cristalografia e a química de áreas muito pequenas, como nanômetro quadrado e feições com 0,1nm de espaçamento (Singh & Gilkes, 1995; Klein & Dutrow, 2012). Dessa forma, com o MET é possível reconhecer partículas muito pequenas como intercrescimentos de padrões de exsolução mineral, defeitos estruturais e empilhamento de politipos minerais, como o caso da esmectita e illita (Klein & Dutrow, 2012).

A técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons contra uma fina estampa do material, produzida pelo desbaste iônico, corrosivo ou eletroquímico, e pode ser utilizado para exibir imagens de padrões de difração de elétrons e MET de alta resolução (Klein & Dutrow, 2012). As análises de média resolução foram feitas no microscópio eletrônico de transmissão modelo JEOL JEM 1200EX-II, operado a 120kV (média resolução), equipado com difração de elétrons em área selecionada (SAED) e captura de imagens feita em campo claro, através da câmera de alta resolução CCD Gatan (Orios SC1000B).

As análises de alta resolução foram realizadas no *Centro de Instrumentación Científica, na Universidad de Granada*. As amostras foram desagregadas em moinho, solubilizadas em álcool 99,9% e subsequentemente levadas ao ultrassom. O *grid* utilizado para afixar as partículas (*carbon film 200 mesh - copper*) foi posteriormente metalizado. O equipamento utilizado para aquisição dos dados foi o High Resolution Transmission Electron Microscope – HAADF FEI TITAN G2, com tensão de aceleração de 300 kV para determinação química. As microanálises quantitativas foram realizadas através de um feixe de 5nm de diâmetro e uma área de varredura de 100 x 20nm.

2.7. Fluorescência de Raios X

A técnica de fluorescência de Raios X determina a composição química quantitativa e semi-quantitativa da amostra. A técnica consiste em incidir um feixe de raios X no material, excitando os seus elétrons e gerando uma absorção da radiação primária e emissão de radiação secundária. Quando os elétrons retornam aos níveis de menor energia, acontece o efeito fotoelétrico, ou seja, os elétrons emitem raios X refratados, com linhas espectrais características (Gomes *et al.*, 1984; Santos *et al.*, 2013).

As intensidades desses espectros representam um padrão de fluorescência característico de cada material, dessa forma é possível analisar quais são os elementos químicos do material analisado e sua quantidade (Gomes *et al.*, 1984; Santos *et al.*, 2013). As amostras foram analisadas por meio de pastilha prensada (7,0g de amostra + 1,4g de cera orgânica) e ensaio de perda ao fogo a 1.000°C por 2h. O equipamento utilizado é o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, da marca PANalytical, modelo AXIOS MAXDY 5297, em que são analisados 10 óxidos (CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO, P₂O₅) e quatro elementos traço (Sr, Ba, S e Cl), pelo *software* de interpretação *SuperQ 5l*.

2.8. Espectrometria de Massa de Isótopos Estáveis de ²H, ¹³C E ¹⁸O

2.8.1. Carbonatos

Isótopos são elementos químicos que possuem o mesmo número de prótons, mas apresentam diferentes números de nêutrons e massa. Os isótopos podem ser divididos entre estáveis e instáveis (radiogênicos), sendo os segundos os de maior abundância na Terra (Hoefs, 2009). Essa abundância, entretanto, pode variar a partir de decaimento radioativo e principalmente por fracionamento isotópico nos isótopos estáveis através de mudanças químicas e físicas que promovem o enriquecimento ou depleção de um isótopo em relação ao outro (Hoefs, 2009).

As reações isotópicas podem ser divididas em cinéticas e termodinâmicas. A primeira está relacionada a reações biológicas, condicionando principalmente o fracionamento isotópico do carbono e as reações termodinâmicas relacionam-se com processos atmosféricos e hidrosféricos, controlando principalmente o fracionamento isotópico do oxigênio (Hoefs, 2009).

O enriquecimento ou depleção de um isótopo em relação ao outro indica a origem geográfica, biológica e geológica de um material. Portanto, é possível estimar as condições ambientais e os processos biogeoquímicos atuantes na precipitação de carbonatos, por exemplo, através de variações nos isótopos estáveis de ¹³C e ¹⁸O (Muccio & Jackson, 2009; Rumbelsperger, 2013)

De acordo com Burne & Moore (1987), carbonatos precipitados a partir de processos físico-químicos terão uma assinatura isotópica similar à da água onde ocorreu a precipitação, já os carbonatos gerados por processos biológicos apresentarão dados isotópicos distintos devido ao fracionamento dos isótopos de carbono.

Essa diferenciação acontece devido ao uso preferencial de isótopos leves (¹²C) pelos microrganismos durante a fotossíntese, resultando num enriquecimento de ¹³C pela solução aquosa, logo, o carbonato precipitado inorganicamente a partir da evaporação da água será enriquecido em ¹³C, apresentando valores $\delta^{13}\text{C}$ positivos, já

os carbonatos gerados biologicamente será depletado em ^{13}C , apresentando valores $\delta^{13}\text{C}$ negativos.

A técnica de espectrometria de massa de isótopos estáveis de ^{13}C e ^{18}O consiste em injetar ácido fosfórico (H_3PO_4) nas amostras para reagir com os minerais que possuam carbono e oxigênio na sua fórmula química, de modo que haja a liberação do CO_2 . O CO_2 liberado passa por um filamento de tungstênio que o deixa ionizado e dependendo do isótopo presente nesse gás, a massa molar irá variar, normalmente de 44 a 46 gramas (referente a soma dos elementos da molécula de CO_2).

O receptor irá quantificar as defleções específicas para cada tipo de massa e assim determinar o número de moléculas com aquela determinada massa. A molécula de CO_2 mais comum na natureza tem 44g (isótopo leve), por isso é usado como padrão. Dessa forma, os isótopos cujas massas sejam diferentes são divididas pelo valor padrão, resultando num desvio, denominado de δ , em valores de ‰, através da fórmula (Caxito & Silva, 2015):

$$\delta = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) / R_{\text{padrão}}] * 1000$$

Onde R_{amostra} é a razão isotópica da amostra e $R_{\text{padrão}}$ é a razão de referência do laboratório, calibrado num padrão internacional. Isótopos de carbono são referenciados contra o padrão *Pee Dee Belemnite* (PDB) de um Belemnita do Cretáceo nos Estados Unidos e isótopos de hidrogênio e oxigênio são referenciados ao *Standard Mean Ocean Water* (SMOW) (Sharp, 2006).

2.8.2. Água

A composição isotópica da água é influenciada por fatores geográficos, como altitude, latitude e distância do mar; e fatores climáticos como temperatura, umidade e pluviosidade (Caxito & Silva, 2015). O hidrogênio e o oxigênio são amplamente difundidos na hidrosfera, seja nos oceanos, geleiras, rios, lagos e aquíferos. O ciclo de evaporação, condensação e precipitação, de acordo com os fatores geográficos e climáticos citados acima, promovem diferentes concentrações isotópicas no vapor de água, na chuva e no gelo (Albarède, 2009). O oxigênio possui três isótopos estáveis naturais: ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O , sendo o de massa 17 o mais raro e o de massa 16 o mais abundante (Sharp, 2006). A razão isotópica do oxigênio é dada pela seguinte fórmula:

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{ amostra} \right) \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{ padrão} \right)^{-1} - 1 \right) * 1000\text{‰}$$

O hidrogênio possui dois isótopos estáveis naturais: ^1H e ^2H (D = deutério), sendo o primeiro o mais abundante (Sharp, 2006). A razão isotópica do hidrogênio (δD) é semelhante à fórmula empregada para o oxigênio, dividindo-se o ^2H pelo ^1H . Os isótopos de hidrogênio fracionam a partir das mudanças entre os estados da água sob determinadas condições de temperatura, o que faz com que os valores de δD sejam universalmente empregados como traçadores no ciclo hidrogeológico. A -25°C , os valores de δD são em torno de -170‰ , a 0°C os valores são de -110‰ e a $+25^\circ\text{C}$ os valores são de -75‰ (Albarède, 2009).

No oceano, ambos os isótopos são referenciados como 0‰ (SMOW). Conforme inicia a evaporação, os isótopos mais pesados tendem a se concentrar na água, enquanto que os mais leves tendem a evaporar, tornando o vapor da água, portanto, depletado em isótopos pesados. Na precipitação, os isótopos mais pesados tendem a se condensar mais facilmente, deixando o vapor ainda mais depletado, uma vez que o “pouco” do ^{18}O que evaporou está precipitando (Albarède, 2009). Portanto, a progressiva

condensação do vapor atmosférico em direção aos polos e em direção ao continente, promove uma depleção de $\delta^{18}\text{O}$ e δD , tanto na água precipitada quanto no vapor de água (Figura 10). A composição isotópica da água dos rios, lagoas e aquíferos depende da água meteórica (precipitação da chuva) do local e da interação dela com as rochas e sedimentos adjacentes. Os isótopos de ^{18}O se fracionam ao interagir com o meio, porém, os isótopos de hidrogênio permanecem estáveis (Albarède, 2009).

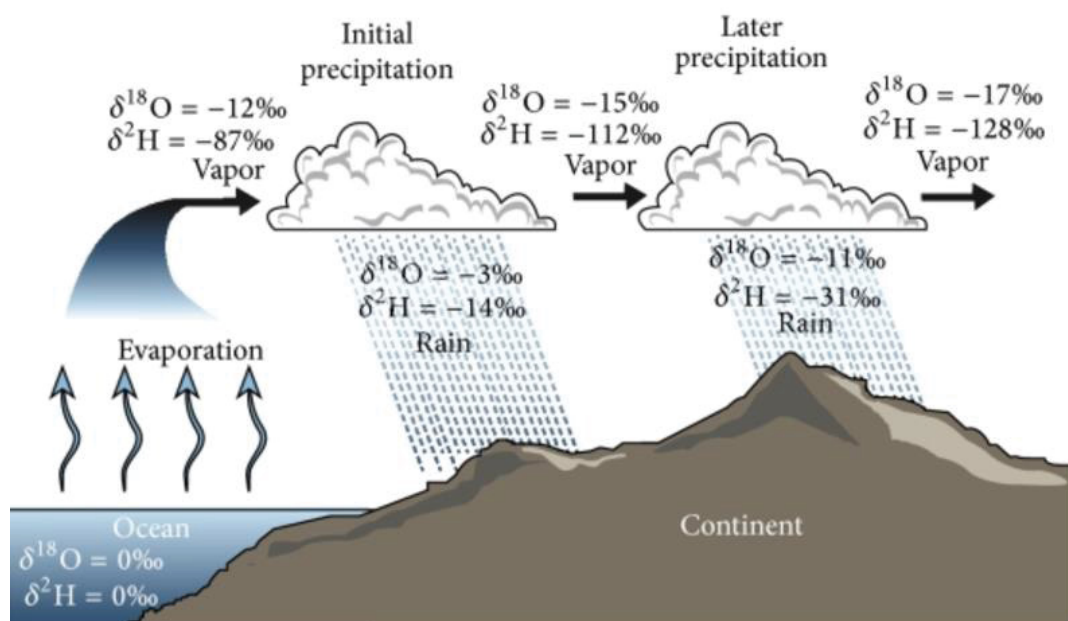


Figura 10 - Representação esquemática da progressiva evaporação e precipitação da água em relação a $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (δD) do oceano em direção ao continente. Fonte: Hoefs (2009).

As amostras de água foram analisadas no Instituto de Geologia da ETH Zürich utilizando um Espectrômetro de Cavidade Ressonante Tipo *Ring-Down* (CRDS) da Picarro, modelo L2120-*i*, acoplado a um módulo de vaporização V1102-*i* e a um sistema de injeção automatizado da PAL System.

Imediatamente antes das análises, todas as amostras foram novamente filtradas utilizando membranas de polipropileno hidrofílico GHP *Acrodisc*[®] da *Pall Corporation* (13mm de diâmetro x 0,45 μm de tamanho de poro) adaptadas a seringas de 1 μL . Alíquotas de aproximadamente 1mL de cada amostra foram acondicionadas em *vials* de 2mL. Em uma sequência típica de análise, inicialmente era analisada água ultrapura (mili-Q), em seguida, eram analisados três padrões secundários, previamente padronizados utilizando os seguintes padrões primários da IAEA (*International Atomic Energy Agency*): VSMOW2, GISP e SLAP2.

Posteriormente era analisado um bloco de seis amostras, e em seguida eram analisados novamente os três padrões secundários para a correção de *drift* durante as análises. Após o último bloco, uma nova amostra de água ultrapura era analisada. Cada amostra foi analisada sete vezes e os três primeiros resultados foram descartados para contornar o efeito de memória apresentado pela técnica. Os resultados apresentados correspondem às médias dos valores obtidos para as quatro últimas análises, normalizadas pelos valores dos padrões secundários e convertidos para a escala VSMOW-SLAP. Os dados foram tratados utilizando o programa *ChemCorrect*[™], também da Picarro.

3. CAPÍTULO III – Resultados

3.1. Manuscript

Mineralogy and Geochemistry of clay minerals in the alkaline-saline lakes of Pantanal wetland, Nhecolândia region, Brazil*¹

Isis Armstrong Dias¹, Leonardo Fadel Cury¹, Bruno Guimarães Titon¹, Gustavo Barbosa Athayde², Camila de Vasconcelos Müller Athayde², Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger¹

¹ Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR)

² Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná (UFPR)

ABSTRACT

Mg clay minerals are usually associated with carbonates in alkaline-saline environments. They have been attributed to direct precipitation from solution and/or transformation from other minerals. The aim of this research was to identify the mineralogy and geochemistry of the clay minerals in different kind of lakes in two farms (Nhumirim and Barranco Alto) of Nhecolândia, the southernmost region of the Pantanal wetland, Brazil. Sediments and water were sampled along a sequence, being the first analyzed by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. In the water samples were analyzed the main cations and anions, in order to understand the relationship between the clays and the water lakes. In general, the water has exhibited high values of pH, electric conductivity and salinity and they were classified in saline, oligosaline and freshwater lakes, being the sodic bicarbonate the main type of water. The sediments are composed mainly by quartz, followed by feldspar and calcite. The fine-clay fraction is dominated by illite, kaolinite and smectite. The XRD results had shown illite and smectite mixed-layered in the most saline lakes at Barranco Alto farm, whereas in the Nhumirim farm, the trioctahedral smectite was observed in one lake. The AEM analysis of some samples from Barranco Alto, however, revealed a dioctahedral character of the smectite. The smectite minerals were normally identified with calcite in the top of the sequences, where EPS was observed in the lake, suggesting that these minerals are precipitating due to physical-chemical and biological conditions of the water.

Keywords – Alkaline lakes, Clay Minerals, EPS, Chemical Precipitation.

*¹ – Esse manuscrito será submetido a Revista *Limnology and Oceanography* (Qualis A1) após as correções da banca.

INTRODUCTION

Clay minerals occur in different geological environments under varying climate, geological and chemical conditions. In the weathering environment, the rock type, the topography and the presence of organisms and organic matter also play a prominent role in the clay minerals formation (Galán 2006). According to Meunier (2003), the clays correspond to nearly 70% of the sedimentary rocks and can be designated as detrital, transformed and neoformed clays.

The detrital clay is derived from erosion of soils and weathered rocks by transportation; the transformed clay is a secondary clay mineral transformed by reactions from deposition, burial and diagenesis and the neoformed clay precipitates directly from the surface water (Faure 1998, Meunier 2003, Galán 2006, Galán & Pozo 2011, Tosca & Masterson 2014). The last two types of formation of clay minerals are associated with clay authigenesis and they take place normally in soil profiles and alkaline-saline environments under concentration process in arid to semi-arid conditions (Calvo *et al.* 1999, Furquim *et al.* 2008).

The authigenic clay minerals have frequently been reported as magnesium silicate minerals, e.g., stevensite, kerolite, trioctahedral smectite minerals, palygorskite and sepiolite (Calvo *et al.* 1999, Furquim *et al.* 2008, Tosca & Masterson 2014). According to Calvo *et al.* (1999), however, the authigenic clay minerals can also be composed by corrensite, dioctahedral smectite minerals, a variety of mixed-layer minerals, as well as illite, formed by illitization process. Regarding the smectite minerals, depending on the concentration of the solution and the amount of detrital material available, dioctahedral or trioctahedral minerals are favored (Furquim *et al.* 2008). Dioctahedral smectite are mainly formed through transformation of detrital material while trioctahedral smectite are formed by precipitation from aqueous solutions (Darragi & Tardi 1987, Furquim *et al.* 2008).

A modern alkaline-saline environment influenced by seasonal weather conditions is the *Nhecolândia*, a sub-region of the Pantanal wetland, located in western Brazil (Assine 2003, Furquim 2007). The *Nhecolândia* is composed by thousands of fresh-water and alkaline-saline lakes, which are distributed very close, but display a great chemical variability (Furquim *et al.* 2008). The salinity of the lakes used to be attributed to an inheritance past, but more recently, it has been associated to a continuous evaporative concentration of the fresh water (Barbiero *et al.* 2002). According to Barbiero *et al.* (2002) the chemical variability is possible related to precipitation of calcite or Mg-calcite and formation of Mg-silicates as solutions become more saline.

Several works have already discussed the distribution, classification and geochemistry of the lakes, as well as the main mineral compositions of the sediments. Furquim *et al.* (2008) have studied the mineralogy of smectite minerals in an alkaline-saline lake (Meio lake) in the Nhumirim farm and their results were very important for the study of magnesium clay minerals and how they generate under exogenous conditions. In this context, the aim of this research was studied the mineralogy and the geochemistry features of the clay minerals and lakes from two distinct regions at the *Nhecolândia* region, as well as identify a possible relation to calcite precipitation through biologically-influenced mineralization.

GEOLOGICAL SETTING

The Pantanal is the world's largest tropical wetland and its origin is dated to Proterozoic Eon (Warren *et al.* 2016). The Pantanal is currently an active sedimentary basin, once it is one of the four geographic areas of the Central Andean foreland basin system, corresponding to the eastmost region, also called as back-bulge depozone (Horton & DeCelles, 1997). The third depozone described by the authors above is known as forebulge and it is found in the eastern Bolivia and northernmost Paraguay, located at the west and relatively parallel of the Pantanal wetland. The subsidence of the Pantanal is related to an elastic response caused by the extension of the upper crust when the forebulge has initiated its development (Ussami *et al.* 1999).

The floodplains of Pantanal are surrounded by highlands and plateaus, where the Proterozoic and Cambrian rocks that compose the basement of the basin are exposed (Ussami *et al.* 1999; Warren *et al.* 2016). Besides the rocks of the basement, which are composed by magmatic and low-grade metamorphic rocks of Cuiabá Group, the highlands also are composed by rocks from Corumbá Group at the west edge and Paleozoic and Mesozoic sequences of Paraná Basin at the east edge of the Pantanal wetland (Assine 2003).

The most depth portion of the Pantanal basin has approximately 500m deep (Ussami *et al.* 1999). The basin is filled by siliciclastic sediments (primarily quartzose sands) from different source areas, mainly from the adjacent highlands, such as Paleozoic and Mesozoic Paraná Basin sediments on the eastern limit and quaternary sediments from alluvial fan of Taquari River, which compose the Quaternary Pantanal formation (Almeida *et al.* 2003; Assine 2003; Assine & Soares 2004). The Pantanal formation itself includes conglomerates and coarse-grained sandstones in the lower part, with fining upward, where prevails fine and medium quartz sands. Locally, it is observed the presence of iron oxide cements, associated with reddish sands (Assine & Soares 2004).

The Pantanal is inserted in the Upper Paraguay River drainage basin, where the Paraguay river flows from north to south and trunk the marginal alluvial fans, which flows from east to west (Assine & Soares 2004). Most of the Pantanal surface is dominated by hydrodynamic alluvial fans and the biggest and most important of them is the Taquari River alluvial fan, with an area of 54,125 Km², whose shape is almost circular, and the diameter is approximately 250 Km (Assine 2003; Assine & Soares 2004).

Southern half of the Taquari alluvial fan is called as *Nhecolândia*, which shows a very low topographic gradient and corresponds to the oldest depositional lobe of Taquari alluvial fan (Assine 2003; Almeida *et al.* 2011). *Nhecolândia* is characterized by thousands of lakes surrounded by elevations of 3-4 meters, locally called as *cordilheiras* and the lakes vary widely on basis of spatial, physical, chemical and biological features (Almeida *et al.* 2011).

The physiography of the region, the formation of the lakes, as well as their variabilities and the characteristics of the sediments may be related to different origins (Almeida *et al.* 2007). Several works had related the lakes and the quartzose sands to an eolian origin, once the sands are white, with fine to medium granulometry and the *cordilheiras* would be morphological expressions of ancient dunes (Assine 2003; Almeida *et al.* 2007).

On the other hand, Soares *et al.* (2003) indicate a fluvial genesis for the lakes, and the textural features of the sediments could be related to its source area, therefore, an inherited feature. The authors have proposed that the actual landscape was formed after the glaciation from the late Pleistocene, when the elevation of the regional phreatic level

would have formed the lakes, whose waters have become progressively brine. The morphology of the lakes and the sand banks (cordilheiras) could be explained by the shifting of the river courses, being them the results of the cut-off meanders. In all these studies, the evolution of the Nhecolândia are related to alternations of wet and arid phases during the Pleistocene (Barbiero *et al.* 2002).

The Pantanal currently experiences annual flooding from September to April and a dry season from May to August (Assine & Soares 2004). The annual rainfall provides an heterogeneous replenishment of the rivers, lakes and groundwater, promoting a high variability of the waters. The lakes normally show a high alkalinity and some of them, a high salinity too. The origin of the different types of water in the lakes are still under debate. To Soares *et al.* (2003) for instance, the lakes have become progressively briner, as a result of the inherited wet climate. To Barbiero *et al.* (2002) and Furquim *et al.* (2010), on the other hand, the lakes derived from the same chemical water family, submitted to different degrees of concentration and evaporation. Almeida *et al.* (2010) have extended this idea arguing that the rates of evaporation are the same on the region, and the distinct degrees of concentration are related to dissimilar insulation degrees, caused by a subsuperficial continuous horizon of low porosity material, as amorphous silica and smectites.

Several works have been conducted to investigate and classify the lakes according to pH, electric conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS) values (Barbiero *et al.* 2002; Almeida *et al.* 2003; 2007 and 2009). According to Almeida *et al.* (2003), the lakes can be distinguished between hyperalkaline and alkaline lakes, despite showing a huge variance. After that, Almeida *et al.* (2007) had divided the lakes between freshwater and saline lakes, based on EC values. To Almeida *et al.* (2009), the lakes can be discriminated in five types according to EC and TDS values: freshwater; water with low to medium salinity; water with high salinity; water with very high salinity and hypersaline water.

To Bergier *et al.* (2015), the lakes can be distinguished according to biological and geochemistry features, classifying them as macrophyte or freshwater lakes, where autotrophic metabolism predominates above the lake waterline, with $EC < 2000 \mu S/cm$ and $pH < 7.5$; bacterial or oligosaline lakes, where heterotrophic metabolism predominates, with EC between 500 and 5000 $\mu S/cm$ and pH between 7.9 and 10.5; or saline lakes, whose metabolism is also autotrophic, however, it predominates below the lake waterline, with $700 < EC < 65000 \mu S/cm$ and $7.9 < pH < 10.5$.

MATERIAL AND METHODS

Study area and sampling

The study area is located on the south and on the southwestern of the alluvial fan of Taquari River, at Barranco Alto farm, near to Aquidauana/MS and Nhumirim (Embrapa) farm, near to Corumbá/MS, respectively (Figure 1). Three field campaigns were conducted in different seasons. The first was at Barranco Alto farm, from 26 to 30 June 2017, in the beginning of the dry season. The second was at Nhumirim farm from 20 to 24 August 2018 and the third was at Barranco Alto farm again, from 17 to 21 September 2018. The last two campaigns were scheduled to happen on the end of the dry season, however, despite the low rate of rainfall at the region during the wet season in 2017-2018, the lakes had not dried and the level of the water on the lakes were expressively higher than 2017.

In the Barranco Alto farm it was studied twelve lakes and the Negro river, and at Nhumirim farm it was studied five lakes and the Paraguay river. In each lake and river, samples of sediments and water were collected along a sequence extending from the border of the lakes until the middle of them, resulting from two to five points of collecting. When it was necessary, the points were divided in bottom, middle and top (Figure 2). It was collected 160 samples of sediment, but just 95 were analyzed, 31 from the first, 38 from the second and 26 from the third campaign. The samples have been chosen according to amount of sand and clay, and the samples from the center point were often analyzed.

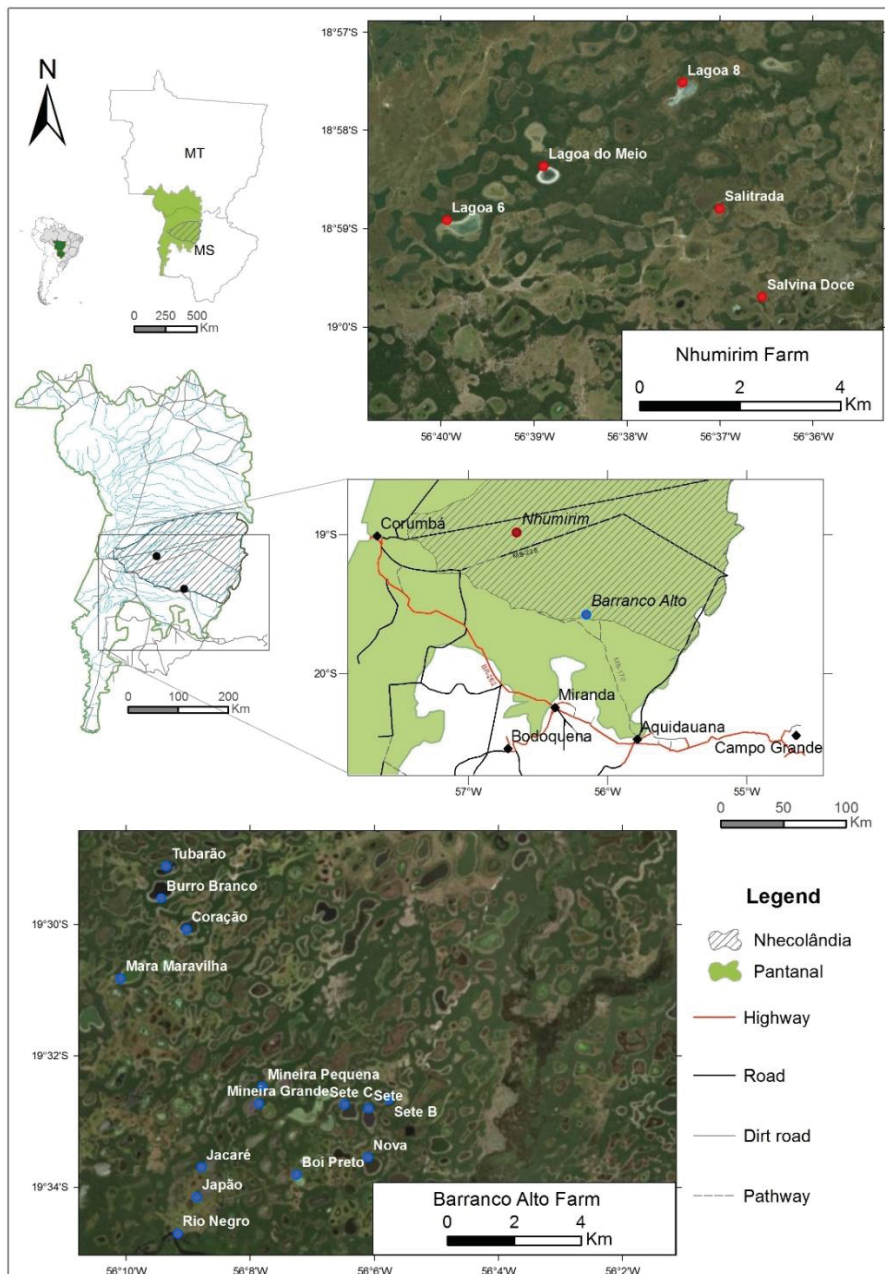


Figure 1 – Map of the Barranco Alto and Nhumirim farms in the subarea of Nhecolândia, Pantanal, Brazil.

The temperature of the water (WT °C), the pH, the electric conductivity (EC $mScm^{-1}$) and the Total Dissolved Solids (TDS mgL^{-1}) were measured *in situ* with multiparameter equipment. The lakes were differentiated adapting the Bergier *et al.* (2015) classification,

who have used functional biogeochemistry, pH and EC values to classify them as saline, oligosaline and freshwater lakes. In this work, we discriminated the lakes based on the names proposed by the authors, however, we used the TDS values as the main parameter to differentiate them. According to the TDS parameters of Brazil (2005), the freshwater has less than 500 mg l^{-1} and we considered in this work, based on the data obtained on the field campaigns, the oligosaline lakes with TDS values between 501 and 1500 mg l^{-1} and the saline lakes with values higher than 1500 mg l^{-1} .

Water analyses

The water samples were analyzed for cations and anions in the *Laboratório de Pesquisa Hidrogeológica* (LPH-UFPR). The samples were firstly filtered in the field through 0.45 μ m SFCA (surfactant-free cellulose acetate) syringe filters. In the laboratory, it was used fiberglass membrane and then a cellulose ester membrane to filter the samples from the campaign of 2017, whose water had more material in suspension than those from 2018. The water classification as well as its chemical evolution were determined according to the dominance of the major cations and anions in percentage of milliequivalent per liter.

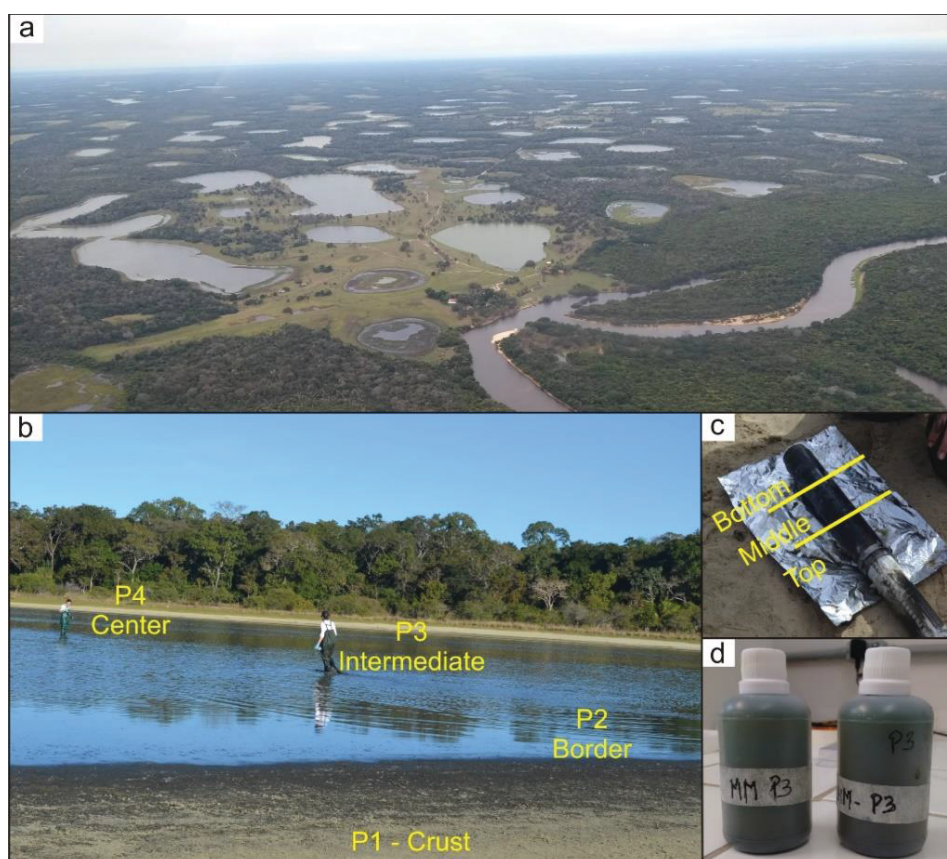


Figure 2 – a) Aerial view of the Barranco Alto farm, b) different places of sampling around and inside the lakes, c) core used during the sampling campaign with the sediments divided in bottom, middle and top, d) samples of water in their plastic recipients.

Mineralogical analyses

The mineralogical analyses were carried out at *Laboratorio de Analises de minerais e rochas* (LAMIR) of the Geology Department of the Federal University of Parana. The composition of the sediments was determined by X-ray diffraction (XRD) through a PANalytical diffractometer model Empyrian with a X-celerator detector. Scans from bulk

sediments and clay minerals were run from 2θ angles of 3° to 70° and 3° to 30° , respectively, using a step size of a $0.016^\circ 2\theta$ and a count time of 10.16s per step. It was analyzed 74 bulk sediment samples and 69 clay mineral samples, since some of the bulk sediments were composed only by sand.

To analyze the mineralogy of the clay minerals, approximately 30g of the bulk sediment was sifted in a 350-mesh sieve with distilled water. The solution was firstly centrifuged per 7 minutes with 800 rpm to decant the coarser fraction. The supernatant fluid was transferred to another plastic tube and centrifuged again per 30 minutes with 3000 rpm. The solid residue was smeared onto glass slides to obtain oriented analyses with three different treatments: air-dried sample (normal run), ethylene-glycol vapor saturation for 8-12h (EG) and heating at 550°C for 2 hours.

The clays were identified mostly by their 001 peaks. Illite and kaolinite can be easily distinguished by their peaks at $10.0\text{-}10.1\text{\AA}$ and $7.0\text{-}7.1\text{\AA}$, respectively (Moore & Reynolds 1997). Smectite was identified by its 001 peak around 15\AA in air-dried condition and the shift to $16\text{-}18.5\text{\AA}$ after EG treatment, and by the shift to $\sim 10\text{\AA}$ after heating at 550°C . The dioctahedral and trioctahedral character were identified by their 060 diffraction peak, between $1.49\text{-}1.52\text{\AA}$ and $1.52\text{-}1.54\text{\AA}$, respectively (Moore & Reynolds 1997).

Mixed layered clay minerals are very common in natural environments and they are usually comprised of dioctahedral or trioctahedral series (Meunier 2003). The identification of the mixed layered minerals is based on the entire diffraction pattern, like breadth, symmetry, intensity and peak position (Moore & Reynolds 1997). Illite/smectite (I/S) is the most abundant mixed-layered clay minerals in sedimentary rocks and soils. It can be recognized by its altered diffraction pattern under solvation with EG treatment and after heating the sample to 375° for 1h, resulting in a pattern similar to that of illite (Moore & Reynolds 1997).

Nonclay minerals are very common in sedimentary rocks, such as silica minerals, feldspar, zeolites, carbonates, apatite, pyrite, gypsum and others (Moore & Reynolds 1997). Beyond the carbonates, calcite and dolomite are normally associated with clay minerals. According to Moore & Reynolds (1997), the d-spacing of the most intense peak of calcite and dolomite are 3.04 and 2.89, respectively. The empirical curve of calcite-disordered dolomite solid-solution series proposed by Zhang *et al.* (2010) was used to identify the amount of mol% MgCO_3 .

Thin section of a crust sample was examined under transmitted light using the Zeiss Imager A2m Microscope to observe the contact relations between the grains and the cements. Despite the difficult identification of clay minerals in the microscopy, illite seen as a brown pore-filling matrix, while kaolinite is a dark brown fine-grained patch partly filling pores, according to Welton (2003).

Using a JEOL scanning electron microscopy (SEM) model 6010LA, equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) model EX-94410T1L11 for elemental analyses, images and chemical composition of specific points in ten samples were achieved. According to Welton (2003), the morphology of illite consists of flakes with ribbon-like projections, as well as filamentous pore-lining and pore-bridging for authigenic illites. The kaolinite occurs as stacks of pseudo-hexagonal plates or blocks and as vermiform crystals. Smectite consists of a webby or highly-crenulated pore lining and thin ribbon of pore-bridging morphologies. The EDX analysis can corroborate the diagnostic of the clays. Illite's major elements are Si, Al and K. Kaolinite consists of Si and Al and smectite is composed mainly by Si, Al, Mg, Ca and Fe.

Images of one selected fine-clay fraction sample were obtained by transmission electron microscopy (TEM) analyses using a JEOL JEM 1200EX-II instrument operated at 120 kV (medium resolution) at *Centro de Microscopia Eletrônica* (CME) in Federal University of Parana. Images, qualitative analyses and quantitative chemical analyses from 6 samples collected in 2017 were performed in scanning tunneling electron microscope (STEM) with a FEI TITAN G2 instrument operated at 300 kV (high resolution – HRTEM) at *Centro de Instrumentación Científica* (CIC) in Granada University (Spain). The chemical composition was determined by analytical electron microscopy (AEM) and the data were used to calculate the chemical formulae.

HRTM analyses show illite particles as straight and relatively defect-free lattice fringes, with continuous and constant 10Å interlayers spacings, with a mottled contrast, whereas smectite particles show anastomosing and imperfect 14Å lattice fringe images (Buey *et al.* 1998). AEM is a technique for quantitative chemical analysis of distinct single crystals of clay minerals, whose data could be interpreted by phase diagrams (Singh & Gilkes 1995; Sánchez-Navas *et al.* 1998; Buey *et al.* 1998; Meunier 2003).

Contents of the major oxides of 92 samples of the bulk sediments were measured with X-ray fluorescence using a PANalytical spectrometer model AXIOS MAXDY 5297, through quantitative and semi-quantitative analyses.

RESULTS

Water Chemistry

Despite the proximity between the lakes studied at this work, they show a high spatial, physical and chemical variability. In the first field campaign at Barranco Alto farm (2017), the lakes had shown great differences among them, related to their physical-chemical parameters (Table 1). The two field campaigns of 2018 were scheduled to happen in a drier season than 2017, however, how it was mentioned before, the region was still flooded, and the physical-chemical aspects of the lakes have shown lower values than 2017 (in the case of Barranco Alto farm).

In 2017, the northest lakes in Barranco Alto farm (Tubarão, Burro Branco, Coração and Mara Maravilha) were considered as saline lakes. These lakes have also exhibited the most pH (10-11) and EC ($> 3 \text{ mScm}^{-1}$) values. Mineira Grande and Sete lakes were considered as oligosaline lakes and the others (nearest from the Negro River) were classified as freshwater. In 2018, the lakes from Barranco Alto farm has shown a great difference in comparison with the results of 2017. Mara Maravilha was the only saline lake, while Sete, Coração, Nova, Burro Branco, Sete C and Jacaré were classified as oligosaline lakes and the others were considered as freshwater lakes.

Table 1 – Concentrations of the elements in the water lakes. WT – Water temperature, EC – electric conductivity (mS/cm), TDS – Total Dissolved Solids (mg/L).

	WT(°C)	pH	EC	TDS	Alkalinity	Si	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄	Ca	Mg	Na	K	Fe	
Barranco Alto	Tubarão	29.4	10.1	3.2	1811	46.3	391.7	1107.54	63.32	3.4	4.07	1.33	552.0	234.0	11.85	
	Burro Branco	30	11.2	8.2	4596	133.5	1464.8	2458.9	255.3	-	644.0	274	580.0	330.0	1.8	
	Coração	27.9	11.2	4.2	1987	1836.4	1.0	1050.3	104.8	<1	338.0	92.0	390.0	160.0	1.4	
	Mara Maravilha	25.8	11.6	9.2	5570	3788.6	1.0	1497.4	1577.5	<1	778.0	195	705.0	465.0	0.35	
	Mineira G.	30.6	8.7	0.7	1071	723.36	46.5	151.91	573.62	<1	3.72	1.35	318.0	192.0	2	
	Mineira P.	29.31	7.8	0.6	369.0	262.58	27.02	-	320.35	9.03	<1	5.36	1.54	76.0	50.6	0.01
	Sete B	24.12	9.7	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sete	23.7	9.8	1.5	845.0	646.5	43.4	221.35	338.66	52.88	3.8	1.18	0.26	280.0	127.0	8.22
	Boi Preto	20.82	6.8	0.1	89.0	54.79	20.2	-	66.85	3.05	<1	3.45	1.3	13.7	6.68	<0.01
	Jacaré	21.23	9.9	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2017	Japão	10.7	10.7	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Negro River	8.3	0.06	39.0	17.72	6.08	-	21.62	8.73	<1	3.72	2.11	2.5	2.84	0.23	
	Well	7.1	0.4	224.0	81.02	36.9	-	98.84	47.33	<1	9.77	3.48	29.2	36.9	0.02	
	Tubarão	33.7	9.5	0.5	360.0	365.7	22.1	15.0	414.43	10.3	3.2	0.6	74.2	56.2	4.05	
	Burro Branco	33.7	9.6	1.6	1120.0	245.1	46.54	124.8	45.26	121.7	5.36	0.47	356.0	146.0	1.05	
	Coração	32.6	10.9	0.9	623.3	545.2	39.12	33.6	596.82	95.76	4.11	0.78	180.0	78.0	1.11	
	Mara Maravilha	33.5	10.4	2.8	1966.7	1092.5	44.5	124.8	1174.25	620.92	4.01	0.77	558.0	260.0	0.81	
	Mineira G.	30.9	9.6	0.6	413.3	390.0	29.96	-	475.8	62.62	10.15	1.03	128.0	80.0	1.22	
	Sete C	34.5	10.0	1.4	986.7	860.3	26.99	46.8	954.41	164.64	2.87	0.72	268.0	94.0	0.16	
	Sete B	32.2	10.0	0.5	316.7	149.0	19.33	81.6	15.86	18.69	0.84	0.59	34.1	21.2	0.39	
2018	Sete	32.9	9.5	0.8	536.7	514.0	38.6	43.2	539.24	45.4	1.9	0.75	188.0	108.0	11.6	
	Nova	30.8	10.1	1.3	870.0	512.9	23.88	164.4	291.46	0.82	4.01	0.69	262.0	188.0	0.17	
	Boi Preto	37.2	8.3	0.07	50.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Jacaré	32.7	10.5	1.5	1040.0	583.8	23.66	153.6	399.92	342.75	3.5	0.76	252	86.0	0.5	
	Japão	30.6	9.8	1.3	885.0	500.5	21.28	56.4	495.93	296.43	2.74	0.69	242	82.0	0.33	
	Negro River	32.8	7.4	0.02	10.0	14.1	2.7	-	17.2	3.82	1.56	1.1	2.6	4.8	1.24	
	Well	6.5	0.3	179.14	74.9	23.92	-	91.38	44.3	-	10.9	4.64	21.0	14.0	0.14	
	Lagoa 8	14.5	8.8	0.99	817.8	453.26	14.7	2.4	548.1	3.86	-	15.8	5.98	126.0	125.0	-
	L. Meio	20.1	10.2	1.41	1503.3	353.31	16.04	105.6	216.31	60.15	-	5.27	3.18	141.0	95.25	0.01
	Nhunitim	Lagoa 6	30.1	9.7	0.54	631.4	267.12	10.4	133.2	55.02	7.22	3.69	1.9	91.0	83.5	-
Salitrada		29.4	7.5	0.24	290.0	133.66	18.4	64.18	32.56	2.05	18.67	15.19	13.2	18.9	0.13	
Salvina Doce		25.4	6.6	0.07	140.0	34.79	4.6	42.44	0.22	-	5.35	3.96	5.0	5.7	0.01	
Paraguay River		7.2	0.04	30.0	25.46	6.5	-	31.66	0.49	-	4.05	2.82	2.3	1.5	0.2	

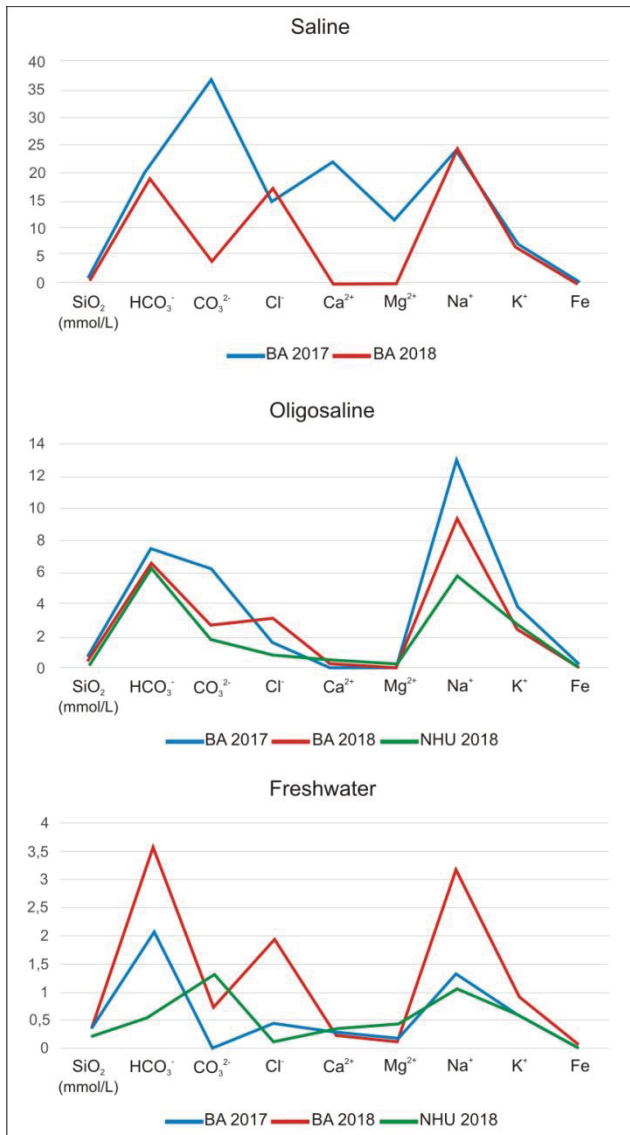


Figure 3 – Distribution of the main elements among the saline, oligosaline and freshwater lakes of the three campaigns. The values are given in meqL^{-1} , except for SiO_2 , whose values are normally given in mmolL^{-1} .

alligators. In 2018, however, those characteristics were not evident, and all the lakes have shown similar morphological features.

Similarly, the ten elements measured in the water and listed in the Table 1 show the same proportionality related to pH, EC and TDS values, then, the saline and oligosaline lakes exhibit the highest values. Splitting the elements in milliequivalent per liter, among saline, oligosaline and freshwater lakes (Figure 3) it is preeminent the comparable distribution of them between the three field campaigns.

Among the anions, the bicarbonate shows the highest value in almost all of campaigns, except for the saline lakes from Barranco Alto 2017 and freshwater lakes from Nhumirim 2018, where the carbonate ions were higher. The results from Barranco Alto in 2018, on the other hand, have exhibited greater amounts of Cl^- than CO_3^{2-} in all types of lakes. This feature is only observed in 2017 in the freshwater lakes.

In Nhumirim farm, the lakes Meio and Oito were considered as oligosaline lakes. Nevertheless, the Meio lake has shown $\text{pH} > 10.18$ and TDS value of 926 mgL^{-1} while Oito lake the pH is 8.6 and TDS value is 651 mgL^{-1} . Furthermore, the carbonate and chloride anions from Meio lake had exhibited higher values than Oito lake, with values of 105.6 and 2.4 of CO_3^{2-} and 60.15 and 3.86 of Cl^- , respectively. The other lakes were classified as freshwater.

Considering the average values of pH, the freshwater lakes had exhibited values lower than 9, the oligosaline lakes values near 9.5 and the saline lakes values higher than 10. Also, was possible distinguish the lakes according to their spatial and morphological features in 2017. As Almeida *et al.* (2011) had described, the saline lakes have an average depth of 50 cm with a distinctive white beach devoid of vegetation around them, which is ringed by carandas palm trees, Gramineae, Bromeliaceae and the forest in direction of the cordilheiras. The freshwater lakes, on the other hand, show a depth higher than 1 m, they do not have beaches around them, and aquatic vegetation is common, as well as the presence of animals, like

In all types of lakes, the principal cations are Na^+ and K^+ , except the saline lakes from Barranco Alto 2017, where the main elements are Na^+ and Ca^{2+} , followed by Mg^{2+} and K^+ . Both saline and oligosaline lakes of 2018's campaigns have exhibited similar compositions of silica, Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{2+} .

For all the parameters, Barranco Alto has shown the highest concentrations, highlighting Na^+ , K^+ , Cl^- , C.E and TDS. Only Ca^{2+} and Mg^{2+} median concentrations are higher in the Nhumirim farm than in the Barranco Alto, where there are lower amounts of Na^+ and K^+ . In the Meio lake, however, TDS, Na^+ and K^+ median concentrations are higher than the average values of Nhumirim.

It was classified 15 types of water among the both farms, according to the abundance in meqL^{-1} and the main type of water is sodium bicarbonate water. The sodic composition was not preeminent just in the samples from the rivers and Salitrada and Salvina lakes at Nhumirim. The main types of water in the Barranco Alto farm in 2017 and 2018 are sodium bicarbonate and mixed types of Ca and Na carbonates and chlorates. In the Nhumirim farm, on the other hand, it predominates Na bicarbonates on Seis, Oito and Meio lakes, followed by Mg and Na carbonates and Mg-Ca bicarbonates.

Occurrence of microbial mats

In the both farms were observed the exopolymeric substances (EPS). In Nhumirim EPS was noticed in Oito and Seis lakes and it showed an orange color, formed just by bubbles (Figure 4a).

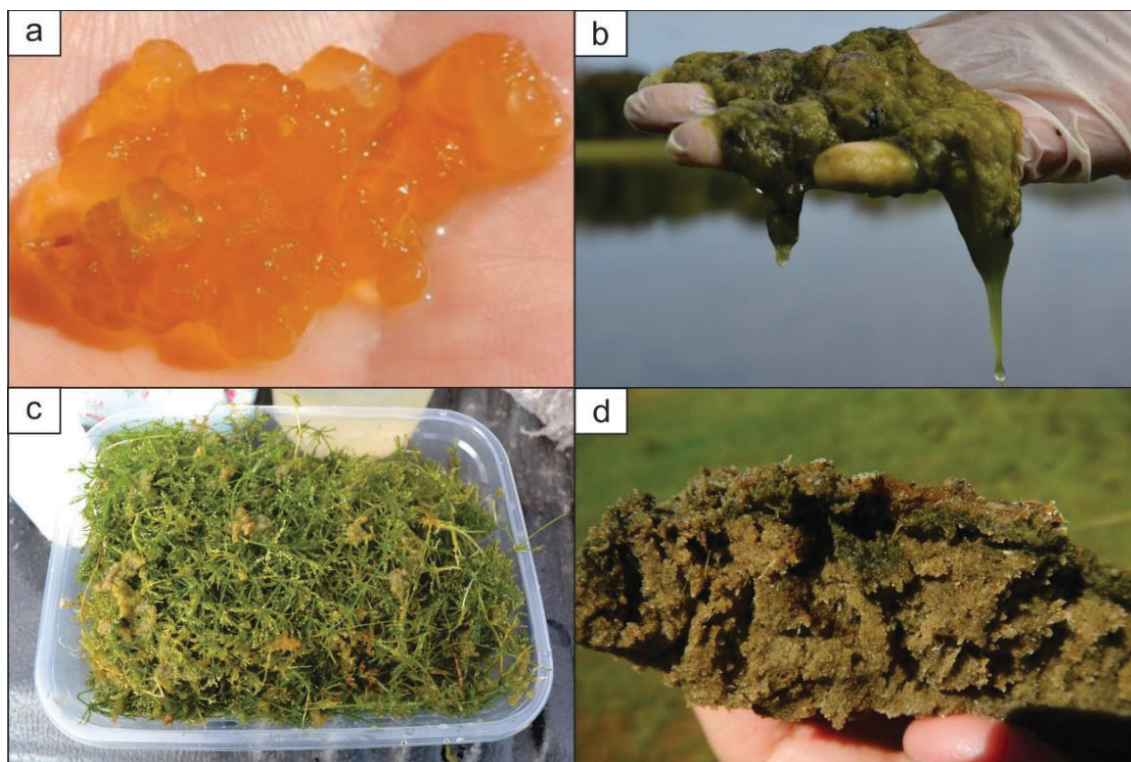


Figure 4 – a) Orange bubbles forming the EPS at Seis Lake, in Nhumirim 2018; b) Green viscous EPS at Sete lake, in Barranco Alto in 2017; c) The algae type charophyte observed at Sete B lake in 2017 and d) The sediment crust from Seis lake, with the microbial mat on the top the sample.

In Barranco Alto, EPS was observed in Sete, Sete B, Mineira Pequena and Tubarão lakes, mainly in 2017, with a green color and a viscous aspect. In those lakes, the EPS was

normally associated with algae, forming the material showed in the Figure 4b, a green viscous alga with some bubbles inside. In some points of some lakes the algae were observed disassociated with the EPS, being called as charophyte (Figure 4c). Above the sediments on the crust of the Seis lake, a microbial mat was identified, showing a green and red sheet, with 2-3 mm each (Figure 4d).

Petrographic Characterization

A white unconsolidated sand predominates at Pantanal. The sands are composed mainly by quartz, feldspar and iron minerals and the grains are homogeneous and rounded. The “beach” around the saline and oligosaline lakes has also been composed by carbonate. The carbonate was observed as a thin white crust over sand or when applying the HCl test in the sediments. Two thin sections were confectioned from a consolidated rock of Coração lake and Negro River (Barranco Alto farm) from 2017 and 2018, respectively. Both samples are composed mostly by quartz. The crystals show a mottled aspect, varying from fine to medium granulometry and sub-rounded with high sphericity shape.

In 2017, the Coração lake exhibited a wide area composed by concentric crust of intercalated sandstones, carbonates and iron nodules (Figure 5a). Microscopically, besides the quartz grains, it was also noticed a very thin light brown material around the grains (Figure 5b), which could be composed by clay minerals. At higher magnifications, the material shows wispy laminations and it is seen to be growing up from the boundary of the grain in direction to the porous (Figure 5c).

The sample collected on the banks of the Negro River could be described as a massive agglomerate of clays and grains (Figure 5d). In thin section there are clays with brown color (black arrow) and clays with greenish brown color (red arrow), being the later the most common in the sample (Figure 5e). Observing these greenish brown clays in a higher magnification (red arrows), it is noticed that they form a “bridge” (red circle) between the quartz crystals (Figure 5f), which widely occurs in all section.

Mineral Characterization

XRD analyses of the bulk samples have confirmed the dominance of quartz (88-90%). The second mineral is feldspar (8-10%), followed in some samples by carbonate (1-3%). The d-spacing of the carbonate has ranged from 3.024 to 3.042 and using the empirical curve of calcite-disordered dolomite solid-solution series by Zhang *et al.* (2010) it was possible to verify the absence of any amount of mol% $MgCO_3$, being the carbonates composed only by calcites. Calcite is usually present in the saline and oligosaline lakes.

In 2017, calcite had widely occurred in the bulk sediments of Mara Maravilha and Burro Branco lakes, as well as in the crusts of Coração, Tubarão and Sete B lakes with an average of 4 wt%. In the clay fraction, this average had increased to 16 wt%. In 2018, calcite has occurred in the bulk sediments of Coração, Burro Branco, Tubarão, Mara Maravilha and Sete B lakes in Barranco Alto farm and in Seis, Oito and Meio lakes in Nhumirim farm, with an average of 1 and 2 wt%, respectively. In the clay fraction, calcite has just occurred in the middle of those lakes, often on the top of the sequences, with an average of 3 wt%.

The clay fraction is dominated by illite and kaolinite and, secondly, by smectite, following the criteria suggested by Moore and Reynolds (1997). The illite’s 001 peak is at 10Å. Some samples from Barranco Alto farm have shown these 001 peaks ranging from 10 to

12Å in air-dried condition, exhibiting a broad reflection, with an inclination toward the small angles. Most of the samples have not shown a shifting after the EG treatment, however, after heating the samples at 550°C, the peaks became sharper and more intense, as it is showed in the diffractograms from Burro Branco and 7C lakes. Coração and Mineira lakes have shown broader peaks in air-dried condition and although these peaks are connected, they exhibit two points of a maximum intensity, in 13Å and 14Å, respectively (Figure 6). After heating, these peaks shift to the peak of 10Å.

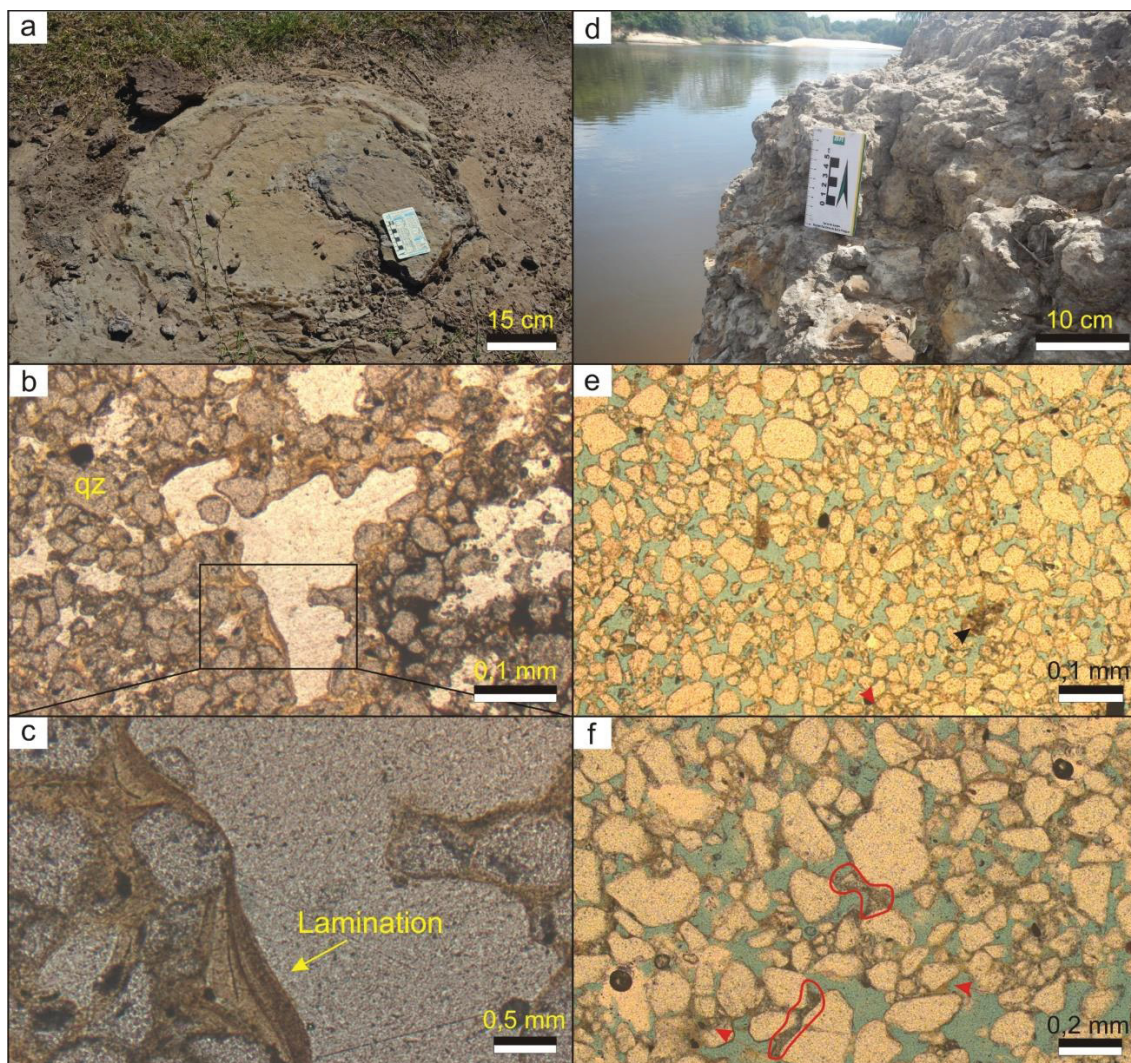


Figure 5 – a) Concentric crust around the Coração lake in 2017; b) Photomicrograph of the crust composed by quartz grains, porous and brown clay material surrounding the grains; c) Zoom at the lamination aspect of the clay material; d) The banks in the border of the Negro River. The rock is composed by a consolidated agglomerate of sands and clays; e) Photomicrograph of the sample, with predominance of quartz grains. The black and red arrows indicate, respectively, the brown and the greenish brown clays; f) Zoom at the greenish brown clays between the quartz grains. They usually develop a “bridge” aspect (red polygons) between adjacent grains.

The smectites were observed in the sediments of the Negro River and in the Meio lake. They were identified by a shift of the 001 peak of ~15Å in air-dried condition to 17-18Å under EG treatment and by the shift of the peak to ~10Å after heating the samples at 550°C. In the Meio lake, the smectite was identified at the top of the three points of collecting inside the lake, normally associated with calcite. The XRD pattern was

accompanied by a high background, which it has hampered the 060 peaks identification. The 060 diffraction peak of smectite from the Negro River was not distinguished in 2017, but in 2018 has shown values of 1.54Å. The smectite of the Meio lake, has shown 060 peaks between 1.52 and 1.54Å. The other lakes of Nhumirim farm are composed mainly by illite and kaolinite. On the lakes Seis and Oito there are also calcite present, normally at the center of the lakes and in the top of the sequences.

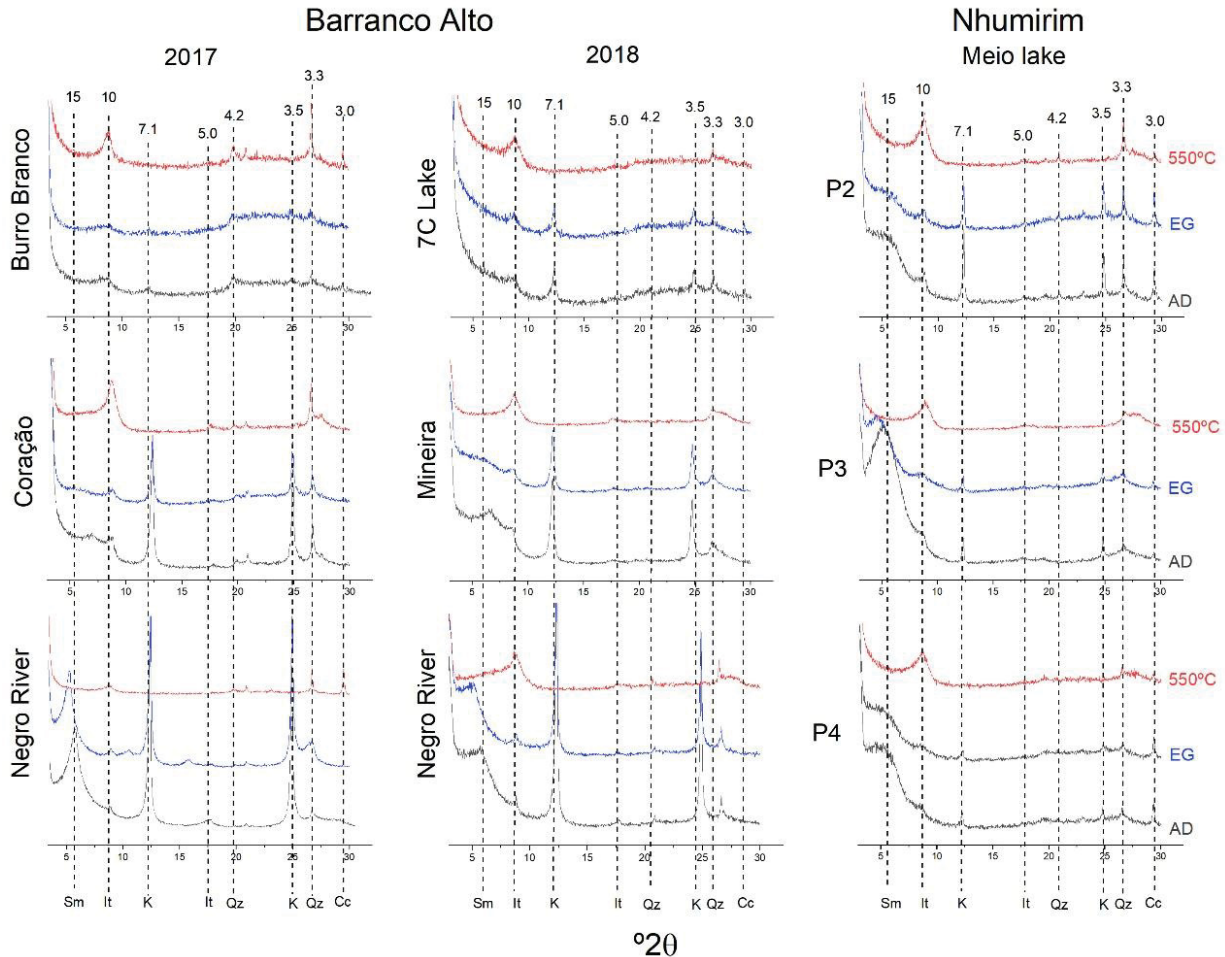


Figure 6 – XRD patterns of the clay fraction of some samples from Barranco Alto and Nhumirim farms. All the samples are from the top of the sequences collected at the center of the lakes. At the first row of the diffractograms from Barranco Alto, there is no peak at 15Å; at the second row, a broad peak is observed between 10 and 14Å and the diffractograms of Negro River has shown two different peaks in 10Å and 15Å, being the later one, more intense. The numbers above the dashed lines represent the d-spacing values. Sm – smectite, It – illite, K – kaolinite, Qz – quartz, Cc – calcite.

Microstructure of the clay minerals

SEM observations of samples from Mara Maravilha, Coração and Meio lakes allowed the investigation of the morphologies and contact relationships between the crystals. The observations indicated an overwhelming dominance of quartz. The grains display spherical and angular morphologies, with smooth surfaces. There are few visible calcite crystals displaying angular and irregular morphologies. An expressive amount of very fine minerals is observed over and between quartz and calcite crystals. They can be distinguished as small aggregations (Figure 7a) or as a thin mat covering the other crystals (Figure 7b). Furthermore, whole structures and pieces of diatoms are noticed along the samples.

Energy dispersive X ray analysis are consistent with the minerals detected by XRD and the morphology observations. The fine minerals are composed by Si, Ca, Fe, Al, K, Mg and Na. The composition of the fine minerals is indicative of clay minerals, which do not show a specific morphology, but in some samples it is possible to distinguish a filamentous pore-bridging (structure 1) and a crenulate/webby (structure 2) shape between the quartz grains (Figure 7c).

The EDX spectra of these minerals indicates the presence of almost similar quantity of Si, Fe and K, but the structure 1 has 4.83 wt% of Al and the structure 2 has 2.23 wt% of Mg. Observing the morphologies and their chemical composition, it is possible to establish that there are illite and smectite minerals among the clay minerals. In Figure 7d it is possible to observe a thin and elongated structure (indicated as 1) above the quartz grain at the center of the image. This structure is composed by Si, Al and Mg. The structure 2 is composed by Si, Al, Mg, K and Na and the rounded structure (3) is composed only by Ca and O, corresponding to a calcite. The acicular morphologies in the Figure 7e are composed by Si, Mg and Na, with a few quantities of Al.

TEM images of the sample from Coração lake show a large thin euhedral sheet mineral, overlapping each other, probably in the basal plane and a lenticular shape, representing a longitudinal plane or other kind of clay mineral. It was also noticed different shades among the crystals, which it may be representing a different electric absorption (Figure 7f).

The thin euhedral and subeuhedral sheets are arranged close to lenticular crystals in the same aggregate and they exhibit different shades. Besides these characteristics, the samples have also shown irregular morphologies, as “cotton like”, with filamentous pore-lining growing up from the boundaries’ core of some material (Figure 7g). It is possible to notice crystals with thin euhedral and elongated sheets associated with a cotton like material disposed together (Figure 7h and Figure 7i), as well as rounded shapes among a cotton like mineral, as Figure 7j shows.

Despite the different morphologies observed, EDX analysis of several points along the minerals have shown similar chemical composition. Observing different points from similar morphologies, it was not possible to establish a specific chemical composition for each one of them. Si and O are dominant, followed by Al (3.0-15.0 wt%), Fe (2.6-17.4 wt%), K (0.5-8.0 wt%) and Mg (1.1-4.2 wt%) and some other elements as Ca, Mn and Na. The “cotton like” morphology mentioned above seems to be growing up from a core in the Figure 7g. This core is composed by S and Ba, possibly representing an organic material. The cotton shape clay mineral is bound with the organic material through pore-lining or pore-bridging projections, which according to Welton (2003) may indicate an authigenic clay.

In the Figure 7i the clay with the cotton shape has shown a composition rich in P and Ca, which it was not observed in any other sample. In the Figure 7j the crystal surrounded by a dashed line is composed only by Si and Al, which corresponds to a kaolinite.

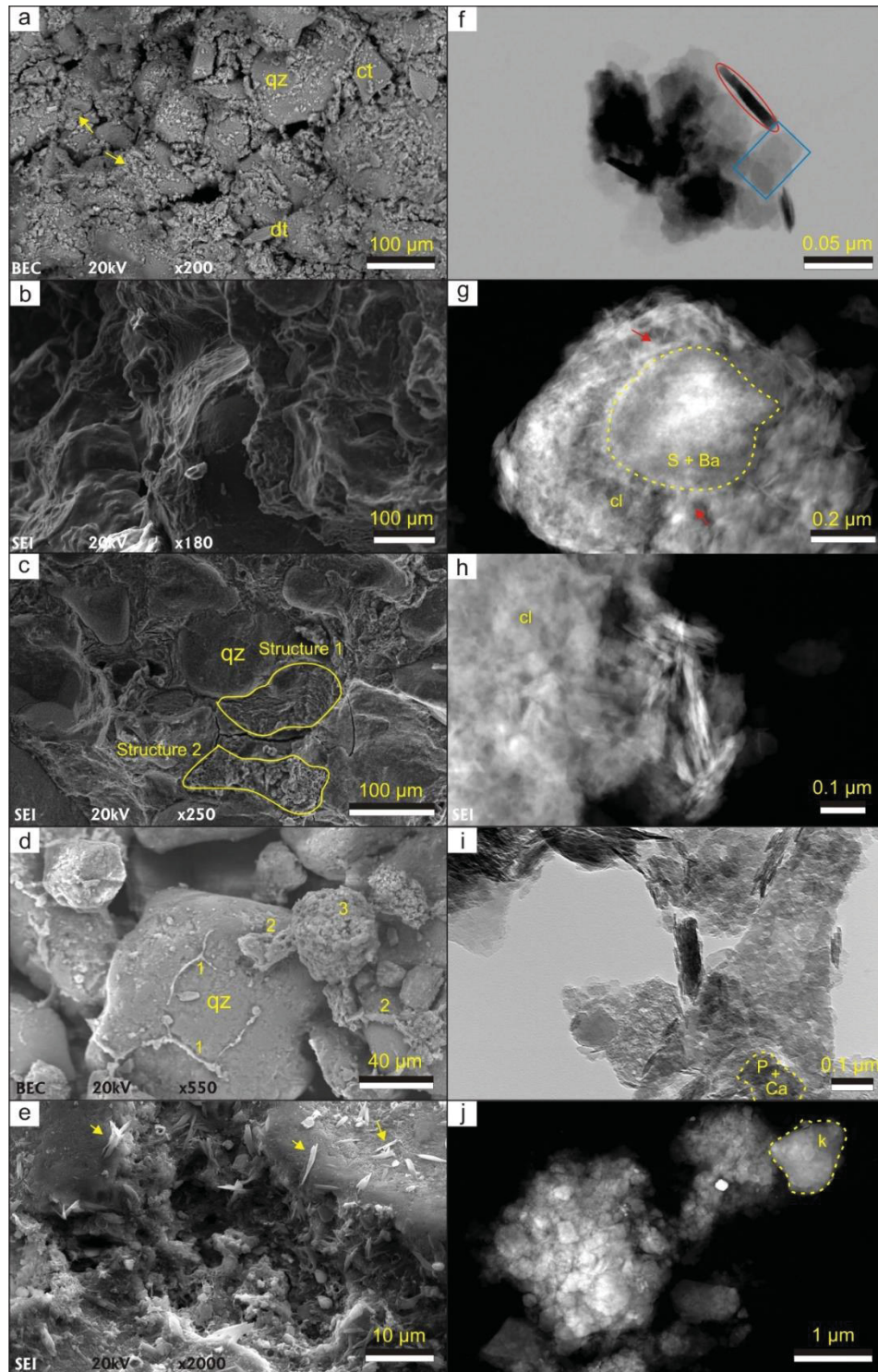


Figure 7 -Scanning and Transmission electron photomicrographs. a) General overviewing of the sediments. The yellow arrows indicates the aggregations of clay minerals; b) Thin sheet of clay minerals covering the quartz crystals; c) Two different structures of clays between the crystals (structure 1 – pore-bridging and structure 2 – webby shape); d) Elongated clays rich in Mg above the quartz (1), associated with clays rich in Al, Mg and K (2) and calcite (3); e) Acicular clay minerals scattered on the surface of other crystals; f) Elongated clays (red line) and euhedral sheet clays (blue line) in the same agglomerate; g) “Cotton like” clays with filamentous pore-lining (red arrows) bond in the core (yellow dashed line) composed by S and Ba; h) “Cotton like” clays associated with elongated clays; i) Different types of morphologies of clay minerals. The yellow dashed line indicates a portion rich in Ca and P; j) Aggregation of “cotton like” and pseudo-hexagonal clays. The area circulated by a yellow dashed line is composed mainly by Si and Al, comprising a kaolinite. Qz – quartz, ct – calcite, dt – diatom, k - kaolinite.

Chemical composition and structural formulae of the clay minerals

The XRF analysis of major oxides in the bulk sediments confirm the dominance of SiO₂ and Al₂O₃, followed by Fe₂O₃ and K₂O (Table 2). The Table 2 presents the average of each lake and it is possible to notice the higher concentrations in the Barranco Alto lakes in 2017, possibly related to the lower water level. In 2018, the SiO₂ concentration has raised 11.74%, while the other oxides have decreased from 51 to 82%, highlighting the P₂O₅ and Na₂O. Furthermore, comparing the averages of the two farms in 2018, just Al₂O₃ and Fe₂O₃ has shown significant differences. Barranco Alto lakes have more Al₂O₃, while Nhumirim lakes have more Fe₂O₃.

Table 2 – Major oxides (%) of the bulk sediments, measured by XRF.

		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	
Barranco Alto	2017	Tubarão	88,33	0,20	2,18	1,98	0,27	0,63	0,78	0,98	1,73	0,10	2,80
		Burro Branco	82,20	0,20	3,36	2,10	0,28	0,60	1,28	2,14	1,84	0,16	5,70
		Coração	87,43	0,28	3,33	2,28	0,90	0,50	0,98	0,38	1,28	0,17	2,47
		Mara Maravilha	69,17	0,36	5,63	4,04	0,77	2,09	4,01	1,20	3,04	0,12	9,00
		Mineira G.	78,40	0,30	3,30	1,50	0,20	1,00	3,00	0,40	1,40	0,50	9,65
		Mineira P.	78,60	0,40	4,60	2,20	0,10	0,50	0,80	0,20	1,20	0,20	11,08
		Sete B	66,00	0,30	4,90	5,80	0,40	1,50	5,60	0,20	2,60	0,10	11,90
		Sete	94,83	0,13	1,90	0,53	0,00	0,17	0,20	0,13	0,90	0,10	1,05
		Boi Preto	96,90	0,10	1,20	0,20	0,00	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,60	0,10	0,76
		Jacaré	95,70	0,20	1,40	0,20	0,00	< 0,1	0,10	0,10	0,90	0,10	1,21
		Japão	97,80	0,10	0,90	0,20	0,00	0,00	< 0,1	0,10	0,50	0,10	0,40
Negro River	71,95	0,80	14,80	4,80	0,20	0,85	0,30	0,10	1,65	0,10	4,30		
Barranco Alto	2018	Tubarão	88,99	0,15	1,82	1,94	0,17	0,43	0,61	0,14	1,27	0,04	4,48
		Burro Branco	97,10	0,09	0,85	0,38	0,03	0,04	0,36	0,10	0,53	0,05	0,80
		Coração	97,25	0,08	0,67	0,17	0,03	0,13	0,54	0,09	0,41	0,02	0,83
		Mara Maravilha	89,37	0,21	2,13	1,51	0,25	0,49	1,18	0,38	1,31	0,04	3,42
		Mineira G.	83,70	0,25	2,82	1,12	0,09	0,38	0,84	0,18	0,85	0,10	9,98
		Sete C	97,22	0,13	1,28	0,34	0,01	0,07	0,07	0,10	0,55	0,01	0,76
		Sete B	82,43	0,24	3,11	3,43	0,20	0,67	1,67	0,12	1,61	0,03	6,55
		Sete	97,41	0,10	1,04	0,32	0,01	0,07	0,05	0,06	0,50	0,01	0,50
		Nova	98,30	0,06	0,53	0,16	0,01	0,05	0,04	0,05	0,31	0,01	0,61
		Boi Preto	97,99	0,08	0,66	0,16	0,01	<0,01	0,03	0,03	0,32	0,01	0,76
		Jacaré	98,83	0,07	0,51	0,11	<0,01	0,01	0,02	0,04	0,26	0,01	0,24
Japão	98,24	0,09	0,65	0,14	0,01	0,01	0,03	0,05	0,32	0,02	0,56		
Negro River	92,54	0,23	3,01	1,00	0,03	0,18	0,09	0,06	0,68	0,02	1,74		
Nhumirim	2018	Lagoa 8	96,75	0,10	0,72	0,37	0,07	0,13	0,31	0,07	0,47	0,02	0,99
		L. Meio	96,45	0,13	0,81	0,19	0,04	0,20	0,52	0,12	0,49	0,02	1,02
		Lagoa 6	88,57	0,21	1,14	3,33	0,28	0,52	1,16	0,11	1,58	0,27	3,18
		Salitrada	93,39	0,25	1,51	0,38	0,02	0,05	0,10	0,06	0,56	0,03	3,66
		Salvina Doce	95,59	0,12	0,85	0,43	0,04	0,06	0,07	0,05	0,42	0,02	2,35

Regarding the CaO, MgO and Na₂O oxides, in the farthest lakes from the Negro River (Tubarão and Burro Branco) in 2017 prevail Na₂O over CaO and MgO. In the other saline and oligosaline lakes (Mara Maravilha and Coração), however, predominates CaO, followed by MgO. In the Negro River, the sequence of predominance is MgO-CaO-Na₂O.

In 2018 the dominance sequence of CaO, followed by MgO and Na₂O have continued for most of the lakes. However, some of them has shown a preponderance of Na₂O. Nevertheless, the concentrations of these three oxides has continued the same for Negro River in the two years. The Nhumirim lakes has shown the same sequence of concentrations than Barranco Alto lakes (CaO-MgO-Na₂O), excepting Salitrada lake, where prevail Na₂O over MgO. Analyzing each point of collecting (data not shown), there is an increasing trend of the oxides towards the top of the collected sequences, excepting SiO₂. This trend is also observed towards the center of the lakes. Therefore, the concentrations of the oxides are higher in the center of the lakes and in the top of the sequences (in contact with the water), excepting SiO₂, which demonstrates a reverse trend.

The clay formulae obtained from chemical analyses by AEM are listed in Table 3. All samples were collected at Barranco Alto farm in 2017. Contrasting the large dimensions of the areas of analysis (100 x 20nm) with the small crystals sizes of clays (5-20nm) and considering the presence of intimate intergrowth of smectites, non-crystalline phases and mixed-layers, the results may not represent a single crystal of clay. Taking into account Güven (1988) and Nieto *et al.*'s (1996) data, the results have been discriminated as illite, I/S and smectite, according to the following criteria:

Detrital micas Si: 3.05-3.15

Illite Si: \approx 3.20 Mg: 0.10-0.25 Fe: 0.05-0.10 K: 0.57-0.70

I/S K: 0.40-0.52

Smectites Si: 3.50-4.00 Mg: 0.30-0.70

$\Sigma^{(VI)}$: 1.95-2.20 or 2.80-3.05

$\Sigma^{(XII)}$: < 0.65

Where $\Sigma^{(VI)}$ and $\Sigma^{(XII)}$ represent the sum of octahedral and interlayer cations, respectively. According to the data studied by Cuadros & Altaner (1998), it's possible to notice that I/S species with > 90% of illite show K > 0.65 per formula unit (pfu) and Si: 3.34-3.49 pfu. Some of the interlayer charge, which results from the summation of interlayer cations multiplied by their respective charges (K+Na+2Ca), has shown particularly high values (0.21-0.83 pfu). The larger interlayer charge values are normally associated with illite, indicating a mixed-layered I/E or due to inclusion of amorphous materials in the analyses (Sanchez-Navas *et al.* 1998).

Despite the expressively range among the elements, in this work will be considered as illite the species whose K > 0.62 pfu. Analyses corresponding to smectites had followed the criteria described above. Only five points have shown K values equal or higher than 0.62 pfu. Besides, almost all Si and $\Sigma^{(VI)}$ values correspond to the range described by Güven (1988) for smectites. Fourteen analyses (including all points from Burro Branco lake), however, do not correspond to this criterion. The sum of octahedral atoms is lower than 1.92 pfu. Nevertheless, considering the other analyses, the samples analyzed are considered as smectites.

Table 3 – Chemical analyses obtained by AEM and expressed as smectite formulae*. MM – Mara Maravilha.

Lakes	Si	Al ^(IV)	Al ^(VI)	Fe**	Mg	Mn	Σ ^(VI)	K	Na	Ca	Σ ^(XII)
MM	3,58	0,42	1,82	0,18	0,18	0,02	2,20	0,02	0,00	0,00	0,02
Coração	3,75	0,25	1,04	0,67	0,31		2,02	0,40	0,05	0,03	0,48
	3,80	0,20	1,37	0,36	0,25		1,98	0,29	0,16	0,03	0,48
	4,00		1,24	0,31	0,40		1,95	0,19	0,03		0,22
	3,97	0,03	0,39	1,01	0,59	0,13	2,12	0,34		0,02	0,36
	3,64	0,36	0,80	0,79	0,59	0,09	2,27	0,26		0,02	0,28
	4,00		0,32	0,88	0,56	0,13	1,89	0,24		0,01	0,25
	3,73	0,27	0,67	0,90	0,32	0,03	1,92	0,77		0,04	0,81
	4,00		0,39	0,64	0,75	0,08	1,86	0,27		0,01	0,28
	3,91	0,09	0,30	1,03	0,64	0,12	2,09	0,55		0,02	0,57
	3,45	0,55	1,79	0,16	0,25		2,20	0,15		0,02	0,17
Burro Branco	4,00		0,75	0,59	0,39	0,08	1,80	0,42	0,11		0,53
	4,00		0,44	0,81	0,49	0,08	1,81	0,50	0,07	0,01	0,58
	4,00		1,06	0,18	0,18		1,41	0,23	0,10	0,01	0,34
	4,00		0,78	0,49	0,27	0,03	1,57	0,36	0,09	0,01	0,46
	4,00		0,95	0,43	0,26	0,05	1,69	0,26	0,08	0,02	0,36
	4,00		1,29	0,27	0,21	0,02	1,80	0,19	0,11	0,02	0,31
Tubarão	3,64	0,36	1,47	0,4	0,24	0,02	2,13	0,19		0,02	0,21
	3,66	0,34	1,31	0,35	0,31	0,02	1,99	0,62	0,08		0,70
	3,94	0,06	0,7	0,82	0,37	0,1	1,99	0,5		0,04	0,54
	4,00		0,68	0,63	0,41	0,05	1,77	0,44		0,03	0,47
	3,91	0,09	0,41	0,97	0,53	0,10	2,01	0,62		0,04	0,66
	3,26	0,74	1,77	0,08	0,17	0,01	2,03	0,83			0,83
Sete B	3,78	0,22	0,36	1,1	0,5	0,05	2,01	0,62		0,07	0,69
	3,82	0,18	0,43	1,03	0,45	0,04	1,95	0,51		0,16	0,67
	3,74	0,26	0,18	1,35	0,47	0,05	2,05	0,55		0,04	0,59
	3,83	0,17	0,4	1,1	0,45	0,06	2,01	0,58		0,03	0,61
	3,75	0,25	0,57	1,0	0,45	0,03	2,05	0,49		0,05	0,54
	3,61	0,39	1,45	0,41	0,26	0,03	2,15	0,18		0,03	0,21
	3,4	0,60	1,08	0,68	0,22	0,11	2,09	0,27		0,2	0,47
Rio Negro	3,74	0,26	1,49	0,2	0,41		2,10			0,17	0,17
	3,73	0,27	1,56	0,18	0,42		2,16	0,05		0,08	0,13
	3,54	0,46	1,27	0,49	0,35		2,11	0,4		0,05	0,45
	3,5	0,50	1,35	0,59	0,19		2,13	0,08		0,11	0,19
	3,39	0,61	1,57	0,22	0,4		2,19	0,47			0,47
	3,51	0,49	1,38	0,46	0,36		2,20	0,17		0,05	0,22

* Units: atoms pfu (per formulae unit). Normalization to 22 charges.

** Total Fe expressed as Fe³⁺

DISCUSSION

The distinct clay minerals from Pantanal

The clays identified in the Barranco Alto farm are mainly composed by illite and kaolinite, with d-spacings at 10-10.1Å and 7-7.1Å, respectively (Moore & Reynolds 1997). Some illite 001 peaks, however, have varied until 12Å in air-dried condition, remained constant under EG treatment and shifted to 10Å after heating. Following the data described by Moore & Reynolds (1997), these features may indicate illite-smectite mixed-layered (I/S). The I/S was mainly observed at Mara Maravilha, Burro Branco, Tubarão, Coração and Sete B lakes in 2017 (mostly saline and oligosaline lakes), whereas in 2018, it was observed at Sete C and Mineira lakes (Figure 6). Coração and Mineira lakes have exhibited a specific feature in their 001 peaks at air-dried condition, with two points of higher intensity between 10 and 15Å, confirming the I/S interpretation.

In the Negro River, on the other hand, the smectite diffraction pattern was clearly observed in both campaigns, as it is showed in the Figure 6. Their 060 patterns had shown values of 1.540Å, which is typical of trioctahedral smectites (Moore & Reynolds 1997). Differently, the 060 diffraction peaks of Mineira and Sete C lakes have ranged from 1.500 and 1.529Å, which is consistent with the dioctahedral smectites.

Petrographic analyses, SEM and TEM images have shown different types of clay minerals, based on their morphologies and chemical composition. Figures 5f and 7c exhibit the clays forming a “bridge” between quartz crystals and Figure 5g shows a pore-lining morphology growing-up from a core to form a cotton like structure. According to Welton (2003) observations, these characteristics are typical of smectites. The flocculated aggregates of clay minerals at the Figure 7a and the subhedral and elongated shapes recognized at TEM images (Figures 7f to 7j) are common of detrital clays and/or kaolinite. The different morphologies, however, do not show a specific chemical composition, demonstrating that the clay crystals are composed by distinct components.

Although the calculated chemical formula of some samples had shown an amount of tetrahedral Al very small (especially those from Burro Brancolake), most of the analyses have a slight excess of negative charge in the tetrahedral sheets, with an average value of -0.32 pfu. According to Furquim *et al.* (2008), the low amount of tetrahedral Al could indicate the presence of trioctahedral smectite. The total number of octahedral atoms, however, do not correspond to the average value of 2.80 pfu for trioctahedral smectite, possibly due to the low amount of Mg (Güven 1988, Furquim *et al.* 2008). Nevertheless, the average value of the tetrahedral sheets is indicative of smectite, according to Meunier (2003).

The di or trioctahedral character is a solid solution not continuous between its end members (Güven 1988, Meunier 2003). According to Weaver & Pollard (1973) the trivalent cation amounts cannot be less than 65% of octahedral sites in dioctahedral smectite, which represents 1.3 R³⁺ cations on a Si₄O₁₀ calculations basis. The natural trioctahedral smectite, according to Foster (1960), exhibits a minimum number of 1.83 R²⁺. Following the diagram of octahedral occupancy based on data from Foster (1960), Weaver & Pollard (1973), Meunier (2003) and Furquim *et al.* (2008), the AEM analyses display mainly a dioctahedral composition (Figure 8a).

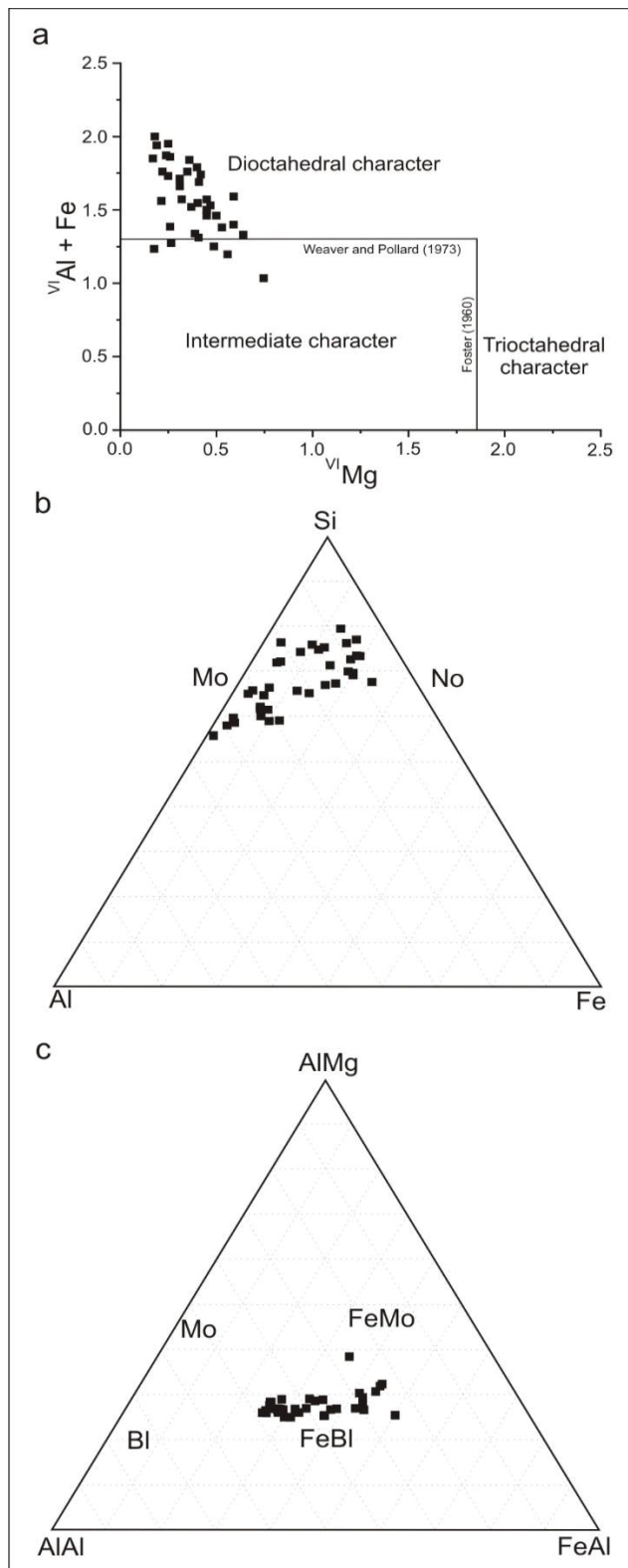


Figure 8 -a) Diagram showing dioctahedral, trioctahedral and intermediate character of the smectite formulae, b) Triangular Fe-Si-Al composition diagram showing a trend from montmorillonite to nontronite, c) Triangular diagram AlAl-FeAl-AlMg showing that smectite correspond mainly to a Fe-rich beidellite. BI – beidellite, Mo – montmorillonite, No – nontronite, FeBl – Fe-rich beidellite, FeMo – Fe-rich montmorillonite.

In the Si-Al-Fe triangular composition diagram, the points have formed a gradual trend from montmorillonite to nontronite (Figure 8b). Despite this trend, the points of each lake are widely scattered, and a geographic distribution is not applied. The composition of the smectite shows a highly variation regarding Si, Al, Fe and Mg contents (especially the first two elements). Plotting the analyses in the AlAl-FeAl-AlMg ternary diagram (Figure 8c), they can be designated as Fe-rich beidellite (Güven 1988).

The clays from Nhumirim farm are generally composed by illite and kaolinite, excepting Salvina Doce and Salitrada lakes, which had exhibited just kaolinite and quartz in the clay fraction. In the *Seis*, Oito and Meio lakes there are calcite in the top of sequences, essentially in the points located at the center of the lakes. In the Meio lake the 060 diffractogram peaks of smectite crystals occur between 1.521 and 1.524Å, characterizing them as trioctahedral smectites, as Furquim *et al.* (2008) had observed. According to these authors, although the XRD 060 patterns being typical of Mg-smectites, their samples have displayed an intermediate di- and trioctahedral composition and they were classified as saponitic and stevensitic smectite crystals.

A primary precursor as a responsible for the precipitation of clays minerals associated with calcite

The subhedral morphologies observed in the SEM and TEM images had pointed out for the presence of detrital clay minerals, whose mineralogy could include illite, kaolinite and smectite minerals (Singh & Gilkes 1995, Meunier 2003,

Welton 2003). The cotton like morphologies, however, are associated with transformation and authigenic processes, both related to the physical-chemical conditions in the environment (Welton 2003).

According to Furquim *et al.* (2008), the clays identified in the Meio lake are associated to transformation process on the upper zone, where ferribidellite, vermiculite and illite minerals dominate. In the lower zone, however, saponitic and stevensitic smectite minerals prevail, and they are normally related to authigenic process. Furquim *et al.* (2008) have established this argument on basis of the REE concentrations, which are smaller in the minerals formed by chemical precipitation, because most of natural waters have small concentrations in comparison to rocks (Setti *et al.* 2004). Magnesium-rich phyllosilicate minerals are commonly precipitated directly from surface water, normally in alkaline lake systems, and parameters like salinity, pH and Mg/Si rates may play an important role on the minerals formation (Tosca & Masterson 2014, Tosca & Wright 2015). According to Tosca & Masterson (2014), at high pH (8.7-9.4), high salinity and high Mg/Si (0.67-6.0), kerolite, sepiolite and stevensite-like products are favored.

As well as other works have already established (Barbiero *et al.* 2002, Almeida *et al.* 2003, 2007, 2009, 2010 and Bergier *et al.* 2015), we also observed that the lakes from Pantanal show high levels of pH and salinity, especially those classified as oligosaline and saline lakes. The Si/Mg rate, however, has reached the maximum value of 0,04 (based on XRF concentrations), and, therefore, do not follow all the chemical conditions proposed by Tosca & Masterson (2014). Moreover, the lacustrine Mg-silicate minerals studied by Tosca & Wright (2015) did not contain Al³⁺, and our results display high levels of aluminum. Nevertheless, Barbiero *et al.* (2002), Furquim *et al.* (2008) and our work have shown few occurrences of saponite and stevensite minerals on XRD patterns, indicating that other agent may be acting on the studied lakes.

According to Tosca (2015) and Tosca & Wright (2015), the nucleation of Mg-silicates can take place on pre-existing surface, like amorphous silica, detrital clay minerals and biological materials, such as extracellular polymeric substance (EPS). Mg-clay minerals are generally related to a primary gel, which induces the binding of Fe, Al, Si, Ca, Mg, Na, K and other elements, increasing the concentration and degrading organic matter and/or particulates sediments (Sanches-Navaz *et al.* 1999, Setti *et al.* 2004, Dong 2012).

In this work, EPS have been recognized in the surface water, generally with algae and often associated with alkaline-saline lakes. The samples from the top of the sequences in these lakes have shown features on SEM and TEM images that, according to Sanches-Navaz *et al.* (1999) and Welton's (2003) data, would refer to authigenic characteristics, such as the thin laminae covering quartz grains (Figure 7b), structures of filamentous bridging between grains (Figure 7c) and a cotton like material involving an organic nuclei (Figure 7g) and other clays (Figure 7h and j).

In the Figure 7d (Meio lake) there are thin and elongated structures (1) composed by Si, Al and Mg on the surface of the quartz grain. This structure seems to develop to a more complex material (2), composed by Si, Al, Mg, K and Na. These structures given rise to the rounded material (3), formed only by Ca, C and O. This chemical composition and the morphology resemble spherulitic calcite minerals, which have already been observed in Santos Basin carbonates (Tosca & Wright 2015).

Following this image and the EDS analysis, it is possible to determine that spherulitic calcite has been forming from Al-Mg silicates, which in turn, have precipitated probably as a response of biological and chemical conditions of the water, using a detrital grain as substrate. According to Wright (2012), these calcite crystals may have formed as cements in a stevensite gel, that acted as an ideal substrate, but with no clear evidence of microbial influence in their formation. Burne *et al.* (2014) have also observed the association of stevensite with microbialites from Lake Clifton (Western Australia), suggesting that the Mg-silicates is mediated by high silica activity from dissolving diatoms through biological processes. Almeida *et al.* (2009), for instance, propose that the microorganisms in the Pantanal lakes play an important role in increasing the pH, that favors the quartz dissolution and promotes the precipitation of amorphous silica and carbonate during the dry seasons. Other several works in ancient and recent sedimentary basins have been identifying the association of Mg-silicates with carbonates and evaporitic sequences forming through the concentration of chemical elements by EPS in microbial mats (Hay *et al.* 1995, Pozo & Casas 1999, Buey *et al.* 2000, Arp *et al.* 2003, Bontognali *et al.* 2010).

Genesis of di and trioctahedral clay minerals

The XRD patterns of this work have demonstrated the overwhelming dominance of illite, kaonilite and quartz, even in the clay fraction. Selected samples with suggestions of smectite from the first campaign, analyzed by AEM/TEM analysis, have shown that most of smectite minerals have a dioctahedral character, classified as Fe-rich beidellite. The pure crystals of beidellite identified on the Negro River may be had transported by the river, as the example mentioned by Meunier (2003), where the colloidal particles on Amazon River are composed essentially by smectite.

The smectite minerals identified in Barranco Alto are composed by beidellite, a mineral typically formed by aluminum in the octahedral sheets and contain mainly Na and Ca in the interlayers. In Nhumirim, only in the Meio lake (the same studied by Furquim *et al.* (2008)), trioctahedral smectite was identified. The 060 diffraction patterns from one sample of the lakes had revealed a stevensitic composition, whose chemical formula normally has magnesium on octahedral sheets, any Al in the tetrahedral sheets and contain Ca and Na in the interlayers (Poppe *et al.* 2001, Brigatti *et al.* 2006).

The two distinctive character of the smectite minerals in the farms are correlated to the main types of water. In both farms predominate sodium bicarbonate type of water, but in Nhumirim, Ca and Mg have shown higher concentrations than Barranco Alto. This characteristic is compatible with the presence of trioctahedral smectite and stevensite minerals in Nhumirim, while in Barranco Alto the smectite is dioctahedral, rich in Al and Na. Therefore, the smectite minerals that have been formed in the lakes should be related to the biological and chemical conditions of the water. Furthermore, the differences in the solution concentration and detrital input may control the type of smectite formed: from the least to the most concentrated solution and from the most to the least detrital input, the sequence of smectite formation would be beidellite, saponite and stevensite (Darragi & Tardy 1987).

Although most of the works had mentioned only Mg-silicates with authigenic processes (Barbiero *et al.* 2002, Galán 2006, Furquim *et al.* 2008, Tosca & Masterson 2014, Tosca & Wright 2015), the absence of Mg-calcite, the SEM and TEM images, associated with EDS analysis have demonstrated that there are authigenic structures, even though the chemical composition does not correspond to the expected Mg-silicates. Meio lake in Nhumirim shows an unusual concentration of Mg on the pore water, which afford the

precipitation of stevensite and saponite minerals. The composition and the biological-physical-chemical characteristics of the saline-alkaline lakes on the studied area, however, also provides the minimum conditions to precipitate clay minerals directly from the water, but, in this case, using the elements available in the water, such as Al, Na and Ca. And as well as Bontognali *et al.* (2010), Wright (2012) and Burne *et al.* (2014) have suggested, calcite is been precipitating from silicates rich in Si and Mg, which probably had formed as a primary bacterial gel rich in these elements, given rise to labile minerals, identified only in the sediments in contact with the water, where the biological and chemical conditions determine the mineral precipitation.

CONCLUSIONS

The clay minerals from the Pantanal lakes are controlled by distinctive processes of transportation, transformation and neoformation. The biological, physical and chemical conditions of the lakes induce the supersaturation of the water and EPS act as a binding agent, promoting the precipitation of various elements, firstly as a labile precursor gel and then developing to minerals. Although most of the authigenic minerals have been related to Mg-silicates, dioctahedral smectites can also be formed directly from the water, considering the presence of microorganisms and chemical conditions available. As well as other works have already observed in ancient deposits, calcite is precipitating with smectite and I/S minerals in the points with contact with the water, showing that both minerals are genetically related.

Barranco Alto and Nhumirim are located in the same geological environment, but display different mineral and geochemical characteristics. The water of Barranco Alto had shown higher values of Na, whereas Nhumirim has shown significantly concentrations of Mg. These features, respectively, are consistent with the dioctahedral and trioctahedral character of smectites of each farm. The cause of this difference might be related with the sediment input, rocks in the basement, fractures and/or faults in the basin, degrees of isolation of each lake, geomorphological features of the environment, and other hypothesis. To evaluate what is promoting the mineralogical and geochemical differences in these two near regions, more study should carry out to properly understand it.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Project Microbial, financed by Petrobras and Lamir (Process number 23075.120 789/2016-110), for the master fellowship and for financial support for the research. They are also grateful to Professors Edi Guimarães (UNB), Vander Mello (UFPR), Francisca (Universidade de Granada), Ana Paula Soares (UDESC), Msc. Guilherme Fedalto (LAMIR), Prof. Lucas Warren (UNESP), Msc. Larissa Santos (LAMIR) for the important contributions on the study; to the geologists, chemists and technicians from Lamir for general help in the laboratory, to graduate and undergraduate students from UFPR and the employees of Barranco Alto and Nhumirim farm for assistance in the field.

REFERENCES

- Almeida T. I. R., Sígolo J. B., Fernandes E., Queiroz Neto J. P., Barbiero L., Sakamoto A. Y. 2003. Proposta de classificação e gênese das lagoas da Baixa Nhecolândia-MS com base em sensoriamento remoto e dados de campo. *Revista Brasileira de Geociências*, v 33, 83-90p.
- 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. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, v7, n2, 95-107p.
- Almeida T. I. R., Calijuri M. C., Falco P. B., Casali S. P., Paranhos Filho A. C., Queiroz L. A. 2009. A atividade biogeoquímica como agente da diversidade das lagoas salino-alcálinas e hipossalinas do Pantanal da Nhecolândia, Brasil. *Anais 2º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal*, 31-40p.
- Almeida T. I. R., Karmann I., Paranhos Filho A. C., Sígolo J. B., Bertolo R. A. 2010. Os diferentes graus de isolamento da água subterrânea como origem de sua variabilidade: evidências isotópicas, hidroquímicas e da variação sazonal do nível da água no Pantanal da Nhecolândia. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, v10, n3, 37-47p.
- Almeida T. I. R., Calijuri M. C., Falco P. B., Casali S. P., Kupriyanova E., Paranhos Filho A. C., Sígolo J. B., Bertolo R. A. 2011. Biogeochemical process and the diversity of Nhecolândia lakes, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v83, n2, 391-407p.
- Arp G., Reimer A., Reitner J. 1999. Calcification in cyanobacterial biofilms of alkaline salt lakes. *European Journal of Phycology*, v 34, n 4, 393-403p.
- Assine M. L. 2003. Sedimentação na Bacia do Pantanal Mato-grossense, Centro-Oeste do Brasil. Tese de Livre Docência. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Departamento de Geologia Sedimentar, Universidade Estadual Paulista, 105p.
- Assine M. L., Soares P. C. 2004. Quaternary of the Pantanal, wet-central Brazil. *Quaternary International*, v 114, 23-34p.
- Barbiéro L., Queiroz Neto J. P. De, Ciornei G., Sakamoto A. Y., Capellari B., Fernandes E., Valles V. 2002. Geochemistry of water and ground water in the Nhecolândia, Pantanal of Mato Grosso, Brazil: Variability and associated processes. *Wetlands*, v 22, n 3, 528-540p.
- Bergier I., Krusche A., Guérin F. 2015. Alkaline Lake Dynamics in the Nhecolândia Landscape. In: Bergier I. Assine M. L. (eds) *Dynamics of the Pantanal Wetland in South America. The Handbook of Environmental Chemistry*. Editora Springer, v 37, 145-162p.
- Bontognali T.R.R., Vasconcelos C., Warthmann R.J., Bernasconi S.M., Dupraz C., Strohmenger C.J., McKenzie J.A. 2010. Dolomite formation within microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates). *Sedimentology*, v 57, 824-844p.
- Brasil. 2005. Resolução CONAMA Nº 357/2005 – “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”. Data da legislação: 17/03/2005 – Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, p. 58-63 – Alterada pelas Resoluções nº 370 de 2006, nº 397 de 2008, nº 410 de 2009 e nº 430 de 2011.

- Brigatti M. F., Galan E., Theng B. K. G. 2006. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: Bergaya F., Theng B. K. G.; Lagaly G. (eds) Handbook of Clay Science. Elsevier, v 1, 19-86p.
- Buey C. S., Barrios M. S., Romero E. G., Diaz M. C. D., Montoya M. D. 1998. Electron microscopic study of the illite-smectite transformation in the bentonites from Cerro del Aguila (Toledo, Spain). Clay Minerals, v 33, 501-510p.
- Buey C. S., Barrios M. S., Romero E. G., Montoya M. D. 2000. Mg-rich Smectite “precursor” phase in the Tagus Basin, Spain.
- Burne R. V., Moore L. S., Christy A. G., Troitzsch U., King P. L., Carnerup A. M., Hamilton P. J. 2014. Stevensite in the modern thrombolites of Lake Clifton, Western Australia: A missing link in microbialite mineralization?. Geology, v 42, 575-578p.
- Calvo J. P., Blanc-Valleron M. M., Rodriguez-Arandia J. P., Rouchy J. M., Sanz M. E. 1999. Authigenic clay minerals in Continental Evaporitic Environments: Special Publication International Association of Sedimentologists, v 27, 129-151p.
- Cuadros J., Altaner S. P. 1998. Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: Constraints on the smectite-to-illite transformation mechanism. American Mineralogist, v 83, 762-774p.
- Darragi F., Tardy Y. 1987. Authigenic trioctahedral smectites controlling pH, alkalinity, silica and magnesium concentrations in alkaline lakes. Chemical Geology, v 63, 59-72p.
- Dong H. 2012. Clay-Microbe Interactions and Implications for Environmental Mitigation. Elements, v 8, n 2, 113-118p.
- Faure G. 1998. Principles and Applications of Geochemistry: a comprehensive textbook for geology students. Prentice Hall. The Ohio State University, 2ed, 600p.
- Foster M. D. 1960. Interpretation of the composition of trioctahedral micas. US Geological Survey Professional Paper, v 354B, 11-43p.
- Furquim S. A. C. 2007. Formação de Carbonatos e Argilominerais em solos sódicos do Pantanal Sul Mato-grossense. Tese de Doutorado. Departamento de Geografia, Universidade de São Paulo, 220p;
- Furquim S. A. C., Graham R. C., Barbiero L., Queiroz Neto J. P., Vallès V. 2008. Mineralogy and Genesis of smectites in an alkaline-saline environment of Pantanal wetland, Brazil. Clays and Clay Minerals, v 56, 579-595p.
- Galán E. 2006. Genesis of Clay Minerals. In: Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. (eds) Handbook of Clay Science. Elsevier, v 1, 1129-1162p.
- Galán E., Pozo M. 2011. Palygorskite and Sepiolite deposits in Continental Environments: Description, genetic patterns and sedimentary settings. In: Galán E. & Singer A. (eds): Developments in Clay Science, v 3, 125-173p.
- Güven N. 1988. Smectites. In: Bailey S. W. (ed) Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, 497-560.

- Hay R. L., Huches R. E., Kyser T. K., Glass H. D., Liu J. 1995. Magnesium-Rich Clays of the Meerschaum Mines in the Amboseli Basin, Tanzania and Kenya. *Clay and Clay Minerals*, v 43, n 4, 455-466p.
- Horton B. K., DeCelles P. G. 1997. The modern foreland basin system adjacent to the Central Andes. *Geology*, v 25, 895-898p.
- Meunier A. 2003. *Clays*. Editora Springer, 472p.
- Muccio Z., Jackson G. P. 2009. Isotope ratio mass spectrometry. *Analyst*, v 134, 213-222p.
- Nieto F., Ortega-Huertas M. N., Peacor D. R., Arostegui J. 1996. Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Cantabrian Basin. *Clays and Clay Minerals*, v 44, 304-323p.
- Poppe L. J.; Paskevich V. F.; Hathaway J. C.; Blackwood D. S. 2001. A laboratory manual for x-ray powder diffraction. U. S. Geological Survey Open-file report 01-041, 88p.
- Pozo M., Casas J. 1999. Origin of Kerolite and associated Mg clays in palustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals*, v 34, 395-418p.
- Rumbelsperger A. M. B. 2013. Coupling Organic and Inorganic methods to study Growth and diagenesis of modern microbial carbonates, Rio de Janeiro State, Brazil: Implications for interpreting ancient microbialite facies development. Tese de doutorado. ETH Zürich, 160p.
- Sánchez-Navas A., Martín-Algarra A., Nieto F. 1998. Bacterially-mediated authigenesis of clays in phosphate stromatolites. *Sedimentology*, v 45, 519-533p.
- Setti M., Marinoni L., López-Galindo A. 2004. Mineralogical and geochemical characteristics (major, minor, trace elements and REE) of detrital and authigenic clay minerals in a Cenozoic sequence from Sea, Antarctica. *Clay Minerals*, v 39, 405-421p.
- Singh B., Gilkes R. J. 1995. Application of analytical transmission electron microscopy to identifying intercrystal variations in the composition of Clay Minerals. *Analyst*, v 120, 1335-1339.
- Soares A. P., Soares P. C., Assine M. L. 2003. Areiais e lagoas do Pantanal, Brasil: Herança paleoclimática?. *Revista brasileira de geociências*, v33, 2, 211-224p.
- Tosca N. J. 2015. Geochemical pathways to Mg-clay formation. *In*: Pozo M. & Galán E. (eds) *Magnesian Clays: Characterization, Origins and Applications*. AIPEA (Association Internationale pour l'Etude des Argiles), v 2, 283-329p.
- Tosca N. J.; Masterson A. L. 2014. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis. *Clay Minerals*, v 49, 165-194p.
- Tosca N. J.; Wright V. P. 2015. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil, *The Geological Society of London*, 14p.
- Ussami N., Shiraiwa S., Domingues J. M. L. 1999. Basement reactivation in a sub-Andean foreland flexural bulge: The Pantanal wetland, SW Brazil. *Tectonics*, v 18, 25-39p.

Warren L. V., Quaglio F., Simões M. G., Freitas B. T., Assine M. L., Riccomini C. 2015. Underneath the Pantanal Wetland: A Deep-time history of Gondwana assembly, climate change, and the dawn of Metazoan Life. In: Bergier I; Assine M. L. (eds) Dynamics of the Pantanal Wetland in South America. The Handbook of Environmental Chemistry. Editora Springer, v 37, 1-21p.

Welton J. E. 2003. SEM Petrology Atlas: Methods in Exploration Series No. 4. The American Association on Petroleum Geologists, 2ed, 240p.

Weaver C. E., Pollard L. D. 1973. The Chemistry of Clay Minerals. Elsevier, Amsterdam, 213p.

Wright V. P. 2012. Lacustrine carbonates in rift settings: The interaction of volcanic and microbial processes on carbonate deposition. *In*: Garland J., Neilson J. E., Laubach S. E., Whidden K. J (eds) Advances in Carbonate Exploration and Reservoir Analysis. Geological Society, v 370, 39-47p.

Zhang F.; Xu H.; Konishi H; Roden E. E. 2010. A relationship between d104 value and composition in the calcite-disordered dolomite solid-solution series. *American Mineralogist*, v 95, 1650-1656p.

3.2. Resultados complementares

Análise Isotópica de C, O e H

Foram analisadas 51 amostras de sedimentos de todos os campos, porém 9 amostras não apresentaram resultados devido à falta de carbonato na amostra. A composição isotópica dos sedimentos da Fazenda Barranco Alto em 2017 é caracterizada por uma média de $\delta^{13}\text{C}$ no valor de 2,27‰ VPDB e uma média de $\delta^{18}\text{O}$ no valor de -2,64‰ VPDB, enquanto que os sedimentos de 2018 mostraram um leve enriquecimento em $\delta^{13}\text{C}$ no valor de 4,38‰ VPDB e uma depleção em $\delta^{18}\text{O}$ no valor de -4,45‰ VPDB. Os sedimentos da fazenda Nhumirim mostram uma relativa depleção em $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, com valores de 1,33‰ e -3,85‰ VPDB, respectivamente (Tabela 7).

Comparando-se os resultados de base, meio e topo, nota-se que apenas o carbono apresenta uma ampla variação. Em alguns pontos, como na lagoa Mara Maravilha em 2017, o $\delta^{13}\text{C}$ apresenta um enriquecimento em direção ao topo, enquanto que nas demais lagoas normalmente o padrão é de depleção. Nas amostras de 2017 observa-se também que os valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$ se concentram na base das bordas das lagoas, onde há maior variação do nível da água.

Tabela 7 – Resultados dos isótopos de C e O dos sedimentos das 3 campanhas. T: topo, M: meio e B: base.

2017				2018				
LAGOAS	Posição	$\delta^{13}\text{C}/\text{C}^{12}$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}\text{O}/\text{O}^{16}$ (‰ VPDB)	LAGOAS	Posição	$\delta^{13}\text{C}/\text{C}^{12}$ (‰ VPDB)	$\delta^{18}\text{O}/\text{O}^{16}$ (‰ VPDB)	
Barranco Alto	Mara Maravilha	P2-T	3,71	Barranco Alto		P4-B	6,80	
		P3-B	2,43			Coração	P4-M	5,76
		P3-M	3,34				P4-T	3,42
		P3-T	4,92			Burro B.	P3-B	7,90
		P4-B	2,49			Tubarão	P3-T	-2,51
		P4-M	3,83			Mara Maravilha	P4-B	3,30
		P4-T	4,69				P4-T	5,87
Barranco Alto	Coração	P2-T	0,94	Sete B		P4-B	3,91	
		P3-B	5,29			P4-T	4,99	
		P3-T	3,64					
		P1-B	-3,51					
		P1-T	-3,11			P3-T	-0,45	
	Burro Branco	P2-B	10,50	Oito	P4-B	0,55	-5,53	
		P2-T	7,19		P4-T	-0,72	-4,5	
		P4-T	6,77		P3-T	2,76	-0,9	
	Tubarão		P1-T	-2,66	Nhumirim	Meio	P4-M	5,43
			P2-T	-0,79			P4-T	4,12
		P4-T	0,58			P3-B	-1,99	
		P2-T	-2,17			P3-M	-1,41	
Sete		P3-T	-1,78	Seis	P3-T	1,84	-1,57	
	Sete B	P2-T	3,00		P4-T	1,87	-2,76	
Mineira G.	P2-T	0,71	-2,95		P4-B	2,62	-2,31	

Não é possível identificar uma tendência nas amostras da fazenda Barranco Alto, mas é possível distinguir as amostras de 2017 e 2018 em dois grupos distintos (Figura 11). A composição isotópica de 2017 mostrou uma grande variação em relação ao carbono e uma baixa variação em relação ao oxigênio (linha tracejada em preto), já as amostras de 2018 mostraram uma relação inversa (linha tracejada em vermelho). Os sedimentos da fazenda Nhumirim exibiram uma linha de tendência pronunciada, com valor de R^2 de 0,83. As composições mais enriquecidas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ são da lagoa do Meio, e as composições mais depletadas são da lagoa Seis.

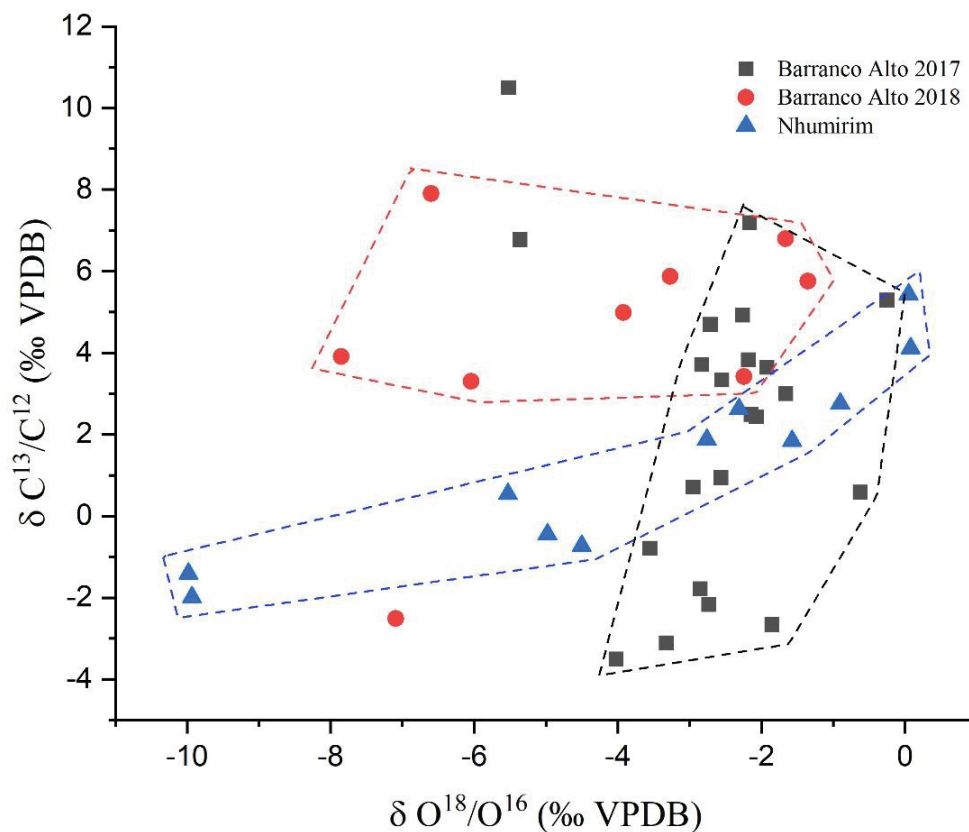


Figura 11 – Gráfico dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio dos sedimentos das lagoas das Fazendas Barranco Alto e Nhumirim em 2017 e 2018.

A composição isotópica da água da fazenda Barranco Alto em 2017 mostrou resultados bastante distintos em relação a cada tipo de lagoa (Figura 12). As amostras do Rio Negro e do poço apresentaram uma composição negativa de $\delta^{18}\text{O}$ e δD , cujos valores são consistentes com a composição isotópica de chuvas continentais (Albarède 2009). Dessa forma, a água do rio e a água do aquífero podem ser consideradas como provenientes do ciclo hidrológico da região. A concentração depletada de deutério (D ou ^2H) e ^{18}O no poço podem ser relacionadas a reações entre a água e a rocha, entretanto, de acordo com Albarède (2009), esse fracionamento é esperado apenas para os isótopos de oxigênio.

A concentração isotópica das lagoas de água doce apresentou valores muito semelhantes de $\delta^{18}\text{O}$ (+2 a +4‰) e δD (+10 a +20‰). A composição isotópica das lagoas salinas e oligosalinas mostraram uma distribuição muito semelhante à posição geográfica delas, com os valores progressivamente mais altos e positivos em direção ao norte. A concentração depletada dos isótopos mais leves indica a influência da evaporação, que predomina durante as estações secas no Pantanal. A evaporação

contínua dos lagos promove o enriquecimento dos isótopos mais pesados na água e de acordo com os resultados, quanto mais longe do rio, mais depletado em isótopos leves a água é, diminuindo a influência da água da chuva nas lagoas.

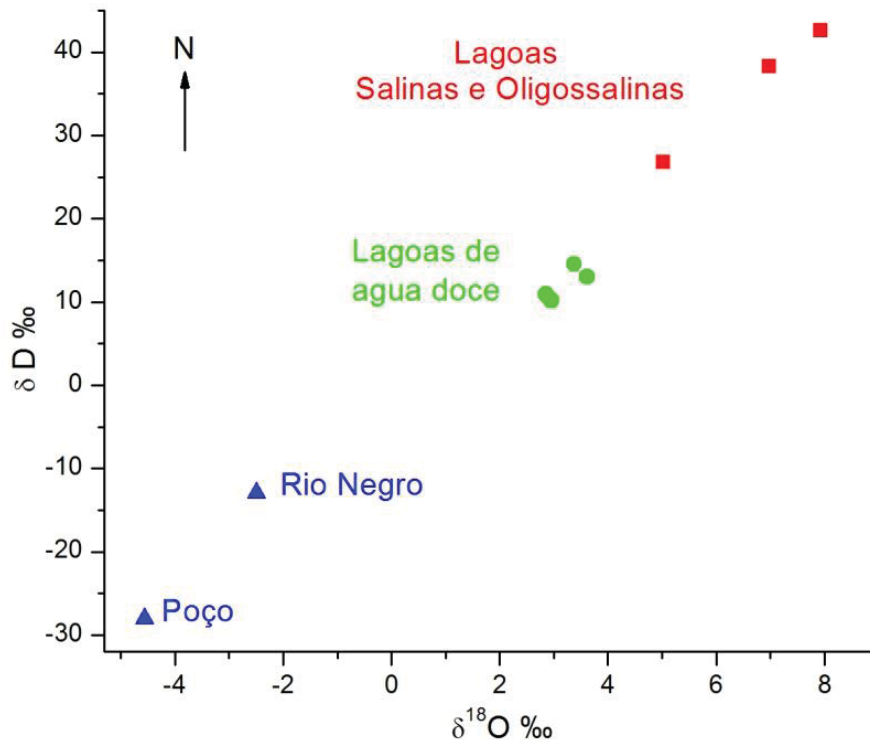


Figura 12 – Distribuição da água das lagoas, do rio Negro e do poço da Fazenda Barranco Alto em 2017 de acordo com sua composição isotópica de ^{18}O e D.

A variabilidade química entre as lagoas salinas e as de água doce é causada pela concentração de elementos, gerados por processos de evaporação, que contribuem para o aumento do isolamento e da salinidade das lagoas (Almeida *et al.* 2009, Barbiero *et al.* 2002 e Furquim *et al.* 2008). O fracionamento do oxigênio e hidrogênio é controlado pela temperatura, quantidade de sólidos dissolvidos e tipo de ligação nas estruturas (Meunier 2003). De acordo com este autor, o coeficiente do fracionamento isotópico do oxigênio normalmente diminui conforme a temperatura aumenta e varia amplamente de acordo com a composição química dos argilominerais.

Normalmente, o fluido não está em equilíbrio com os minerais. Essa característica é verificada neste trabalho, comparando-se a composição da água e dos sedimentos, onde a composição do oxigênio nos sedimentos é negativa, enquanto que na água a composição varia de -6 a +8 $\delta^{18}\text{O}$ ‰. Além disso, é possível sugerir que os sedimentos precipitaram em equilíbrio com água de baixa evaporação, ou a composição isotópica apenas mostrou uma característica herdada.

4. CAPÍTULO IV – Considerações Finais

A complexidade do sistema Pantanal pode ser traduzido nos variados tipos de sedimentos descritos no leque aluvial, sendo possível observar minerais provenientes de distintos processos de transporte, transformação e minerais neoformados. Nessa pesquisa o foco principal foram os minerais transformados e neoformados, destacando as esmectitas di e trioctaédricas.

Quando estudado os lagos, foram observados que as condições biológicas, físicas e químicas destes induzem a supersaturação da água e o material biológico encontrado em algumas lagoas promove a ligação de diversos elementos. Essa condição especial influencia na formação de um gel instável (*labile*), que progressivamente se desenvolve, ocasionando a precipitação de minerais estáveis.

Embora na literatura a maioria dos argilominerais autigênicos tenham sido relacionados aos argilominerais magnesianos trioctaédricos, nesse trabalho foi identificado que as esmectitas de caráter dioctaédrico também podem ser formadas diretamente a partir da solução aquosa, considerando a presença microbial e as condições químicas disponíveis. Assim como outros trabalhos já observaram em bacias sedimentares antigas, calcita precipita com esmectita e ilita/esmectita interestratificadas, ocorrendo principalmente no contato sedimento/água, mostrando que ambos os minerais estão geneticamente relacionados.

As fazendas Nhumirim e Barranco Alto estão localizadas no mesmo ambiente geológico, porém, exibem diferentes características minerais e geoquímicas. A água na fazenda Barranco Alto mostrou valores mais altos de sódio, enquanto que na Nhumirim o magnésio apresentou concentrações maiores. Estes aspectos, respectivamente, são consistentes com o caráter di e trioctaédrico das esmectitas em cada fazenda. A causa dessa diferença deve estar relacionada com o aporte de sedimentos, as rochas do embasamento, fraturas ou falhas na bacia, graus de isolamento de cada lagoa e características geomorfológicas do ambiente.

Para o melhor entendimento dos processos que envolvem a diferenciação geoquímica e mineralógica destas áreas localizadas no mesmo contexto geológico/geomorfológico (Região da Nhecolândia), sugere-se mais estudos de detalhe de cunho geoquímico. Concluindo, os dois principais destaques desta pesquisa, envolvem que argilominerais dioctaédricos podem ter origem antigênica e que estão intrinsecamente relacionados a presença de microbial (EPS) para sua ocorrência na região de Nhecolândia.

REFERÊNCIAS

- ALBARÈDE F. 2009. *Geochemistry, an introduction*. Cambridge University Press, 2 ed, 342p.
- 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. *Revista do Instituto de Geociências - USP*, v 7, n 2, 95-107p.
- ALMEIDA T. I. R., SÍGOLO J. B., FERNANDES E., QUEIROZ NETO J. P., BARBIERO L., SAKAMOTO A. Y. 2003. Proposta de classificação e gênese das lagoas da Baixa Nhecolândia-MS com base em sensoriamento remoto e dados de campo. *Revista Brasileira de Geociências*, v 33, 83-90p.
- ARP G., REIMER A., REITNER J. 1999. Calcification in cyanobacterial biofilms of alkaline salt lakes. *European Journal of Phycology*, v 34, n 4, 393-403p.
- ASSINE M. L. 2003. *Sedimentação na Bacia do Pantanal Mato-grossense, Centro-Oeste do Brasil*. Tese de Livre Docência. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Departamento de Geologia Sedimentar, Universidade Estadual Paulista, 105p.
- ASSINE M. L., MERINO E. R., PUPIM F. N., WARREN L. V., GUERREIRO R. L., MCGLUE M. M. 2015. Geology and Geomorphology of the Pantanal Basin. In: BERGIER I; ASSINE M. L. (eds) *Dynamics of the Pantanal Wetland in South America. The Handbook of Environmental Chemistry*. v 37. Editora Springer.
- BALAN E.; CALAS G; BISH D. L. 2014. Kaolin-Group Minerals: From hydrogen-bonded layers to Environmental Recorders. *Elements*, v 10, 183-188p.
- BARBIÉRO L., QUEIROZ NETO J. P. de, CIORNEI G., SAKAMOTO A. Y., CAPELLARI B., FERNANDES E., VALLES V. 2002. Geochemistry of water and ground water in the Nhecolândia, Pantanal of Mato Grosso, Brazil: Variability and associated processes. *Wetlands*, v 22, n 3, 528-540p.
- BERGAYA F.; LAGALY G. 2006. General Introduction: Clays, clay minerals, and Clay Science. In: BERGAYA F.; THENG B. K. G.; LAGALY G. (eds) *Handbook of Clay Science*. Elsevier, v 1, 1-18p.
- BERGIER I.; KRUSCHE A.; GUÉRIN F. 2015. Alkaline Lake Dynamics in the Nhecolândia Landscape. In: BERGIER I; ASSINE M. L. (eds) *Dynamics of the Pantanal Wetland in South America. The Handbook of Environmental Chemistry*. Editora Springer, v 37, 145-162p.
- BONTOGNALI T. R. R.; MARTINEZ-RUIZ F.; MCKENZIE J. A.; BAHNIUK A.; ANJOS S.; VASCONCELOS C. 2014. Smectite synthesis at low temperature and neutral pH in the presence of succinic acid. *Applied Clay Science*, v 101, 553-557p.
- BONTOGNALI T.R.R., VASCONCELOS C., WARTHMAN R.J., BERNASCONI S.M., DUPRAZ C., STROHMENGER C.J., MCKENZIE J.A. 2010. Dolomite formation within microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates). *Sedimentology*, v 57, 824-844p.
- BRIGATTI M. F.; GALAN E.; THENG B. K. G. 2006. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: BERGAYA F.; THENG B. K. G.; LAGALY G. (eds) *Handbook of Clay Science*. Elsevier, v 1, 19-86p.

- BUEY C. S., BARRIOS M. S., ROMERO E. G., MONTOYA M. D. 2000. Mg-rich Smectite "precursor" phase in the Tagus Basin, Spain.
- BURNE R. V., MOORE L. S. 1987. Microbialites: Organosedimentary Deposits of Benthic Microbial Communities. *Palaios*, v 2, 241-254p.
- CALVO J. P., BLANC-VALLERON M. M., RODRIGUEZ-ARANDIA J. P., ROUCHY J. M., SANZ M. E. 1999. Authigenic clay minerals in Continental Evaporitic Environments: Special Publication International Association of Sedimentologists, v 27, 129-151p.
- CAXITO A. F.; SILVA A. V. 2015. Isótopos Estáveis: Fundamentos e Técnicas aplicadas à Caracterização e Proveniência Geográfica de produtos alimentícios. *Geonomos*. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, v 23, n1, 10-17p.
- CYGAN R. T.; TAZAKI K. 2014. Interactions of Kaolin Minerals in the Environment. *Elements*, v 10, 195-200p.
- DEDAVID B.A., GOMES C.I., MACHADO G. 2007. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras – materiais poliméricos, metálicos e semi-condutores. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 60p.
- DONG H. 2012. Clay-Microbe Interactions and Implications for Environmental Mitigation. *Elements*, v 8, n 2, 113-118p.
- DONG H.; ANHUAI LU. 2012. Mineral-Microbe Interactions and Implications for Remediation. *Elements*, v 8, n 2, 95-100p.
- DUPRAZ C., VISSHER P. T., BAUMGARTNER L. K., REID R. P. 2004. Microbe-mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas). *Sedimentology*, v 51, n 4, 745-765p.
- DUPRAZ, C.; REID, R. P.; BRAISSANT, O.; DECHO, A. W.; NORMAN, R. S.; VISSCHER, P. T. 2008. Process of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews*, 22p.
- FAURE G. 1998. Principles and Applications of Geochemistry: a comprehensive textbook for geology students. Prentice Hall. The Ohio State University, 2ed, 600p.
- FURQUIM S. A. C. 2007. Formação de Carbonatos e Argilominerais em solos sódicos do Pantanal Sul Mato-grossense. Tese de Doutorado. Departamento de Geografia, Universidade de São Paulo, 220p.
- GALÁN E. 2006. Genesis of Clay Minerals. In: BERGAYA F.; THENG B. K. G.; LAGALY G. (eds) *Handbook of Clay Science*. Elsevier, v 1, 1129-1162p.
- GALÁN E., POZO M. 2011. Palygorskite and Sepiolite deposits in Continental Environments: Description, genetic patterns and sedimentary settings. In: Galán E. & Singer A. (eds): *Developments in Clay Science*, v 3, 125-173p.
- GOBBO L. A. 2009. Aplicação da Difração de Raios-X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland. Tese de Doutorado em Geologia. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 273p.

- GOMES C.B., FORMOS M.L.L., TRESCASES J.J., DUTRA C.V. (eds.), 1984. Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à Geologia. Edgar Blücher LTDA, São Paulo, 218p.
- HAY R. L., HUCHES R. E., KYSER T. K., GLASS H. D., LIU J. 1995. Magnesium-Rich Clays of the Meerschaum Mines in the Amboseli Basin, Tanzania and Kenya. *Clay and Clay Minerals*, v 43, n 4, 455-466p.
- HOEFS J. 2009. *Stable Isotope Geochemistry*. 6 ed. Editora Springer. Berlim, 285p.
- KLEIN C., DUTROW B. 2012. *Manual de Ciências dos Minerais*. 23 ed. Tradução de Rualdo Menegat. Bookman, Porto Alegre, 716p.
- LARBI F.; HAMOU A.; BENDRAOUA A.; RAMDANI N. 2015. Characterization of two natural clays and their application as adsorbents for treatment process of Dye effluents. *International journal of environmental monitoring and analysis*, v 3, 10-16p.
- MOORE D. M.; REYNOLDS JR R. C. 1997. *X-Ray Diffraction and the identification and Analysis of Clay Minerals*. 2 ed. Oxford University Press.
- MUCCIO Z.; JACKSON G.P. 2009. Isotope ratio mass spectrometry. *Analyst*, v 134, 213-222p.
- NESSE W. D. 2004. *Introduction to Optical Mineralogy*. University of Northern Colorado. Oxford University Press, Oxford, 3rd edition, 348p.
- PACE A.; BOURILLOT R.; BOUTON A.; VENNIN E.; GALAUP S.; BUNDELEVA I.; PATRIER P.; DUPRAZ C.; THOMAZO C.; SANSJOFRE P.; YOKOYAMA Y.; FRANCESCHI M.; ANGUY Y.; PIGOT L.; VIRGONE A.; VISSCHER P. 2016. Microbial and Diagenetic steps leading to the mineralization of Great Salt Lake microbialites. *Scientific Reports*, v 6, 31495. Acessado em <http://doi.org/10.1038/srep31495>, 17 de maio de 2017.
- POPPE L. J.; PASKEVICH V. F.; HATHAWAY J. C.; BLACKWOOD D. S. 2001. A laboratory manual for x-ray powder diffraction. U. S. Geological Survey Open-file report 01-041, 88p.
- POR F. D. 1995. *The Pantanal of Mato Grosso (Brazil) – World's Largest Wetlands*. Klumer Academic Publishers, 122 p.
- POZO M., CASAS J. 1999. Origin of Kerolite and associated Mg clays in palustrine environments. The Esquivias deposit (Neogene Madrid Basin, Spain). *Clay Minerals*, v 34, 395-418p.
- RHOUTA *et al.* 2008. Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques. *Clay minerals*, v 43, 393-404p.
- RUMBELSPERGER A. M. B. 2013. *Coupling Organic and Inorganic Methods to study Growth and Diagenesis of modern microbial carbonates, Rio de Janeiro State, Brazil: Implications for Interpreting Ancient Microbialite Facies Development*. Tese de Doutorado. ETH Zurich, 160p.
- SANTOS E. S.; GAMA E. M.; FRANÇA R. S.; SOUZA S. A.; MATOS R. P. 2013. Espectrometria de Fluorescência de raios X na determinação de espécies químicas. *Enciclopédia Biosfera*, v 9, n17, 3413-3432p.
- SHARP Z. 2006. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson, 1 ed, 360p.

SINGH B., GILKES R. J. 1995. Application of analytical transmission electron microscopy to identifying intercrystal variations in the composition of clay minerals. *Analyst*, v 120, 1335-1339p.

SRODÓN J. 1980. Precise identification of illite/smectite interstratifications by x-ray powder diffraction. *Clay and Clay Minerals*, v 28, n 6, 401-411p.

TOSCA N. J.; MASTERSON A. L. 2014. Chemical controls on incipient Mg-silicate crystallization at 25°C: Implications for early and late diagenesis. *Clay Minerals*, v 49, 165-194p.

TOSCA N. J.; WRIGHT V. P. 2014. The Formation and Diagenesis of Mg-Clay Minerals in Lacustrine Carbonate Reservoirs. Search and Discovery Article, 51002. AAPG – Annual Convention and Exhibition, Houston, Texas. Adaptado da apresentação oral.

TOSCA N. J.; WRIGHT V. P. 2015. Diagenetic pathways linked to labile Mg-clays in lacustrine carbonate reservoirs: a model for the origin of secondary porosity in the Cretaceous pre-salt Barra Velha Formation, offshore Brazil, The Geological Society of London, 14p.

WARREN L. V.; QUAGLIO F.; SIMÕES M. G.; FREITAS B. T.; ASSINE M. L.; RICCOMINI C. 2015. Underneath the Pantanal Wetland: A Deep-time history of Gondwana assembly, climate change, and the dawn of Metazoan Life. In: BERGIER I; ASSINE M. L. (eds) Dynamics of the Pantanal Wetland in South America. The Handbook of Environmental Chemistry. Editora Springer, v 37, 1-21p.

WELTON J. E. 2003. SEM Petrology Atlas. The American Association of Petroleum Geologists, 2ed.

YENÍYOL M. 2014. Characterization of two forms of sepiolite and related Mg-rich clay minerals from Yenidogan (Sivrihisar, Turkey). *Clay Minerals*, v 49, 91-108p.

ZHANG F.; XU H.; KONISHI H; RODEN E. E. 2010. A relationship between d_{104} value and composition in the calcite-disordered dolomite solid-solution series. *American Mineralogist*, v 95, 1650-1656p.