

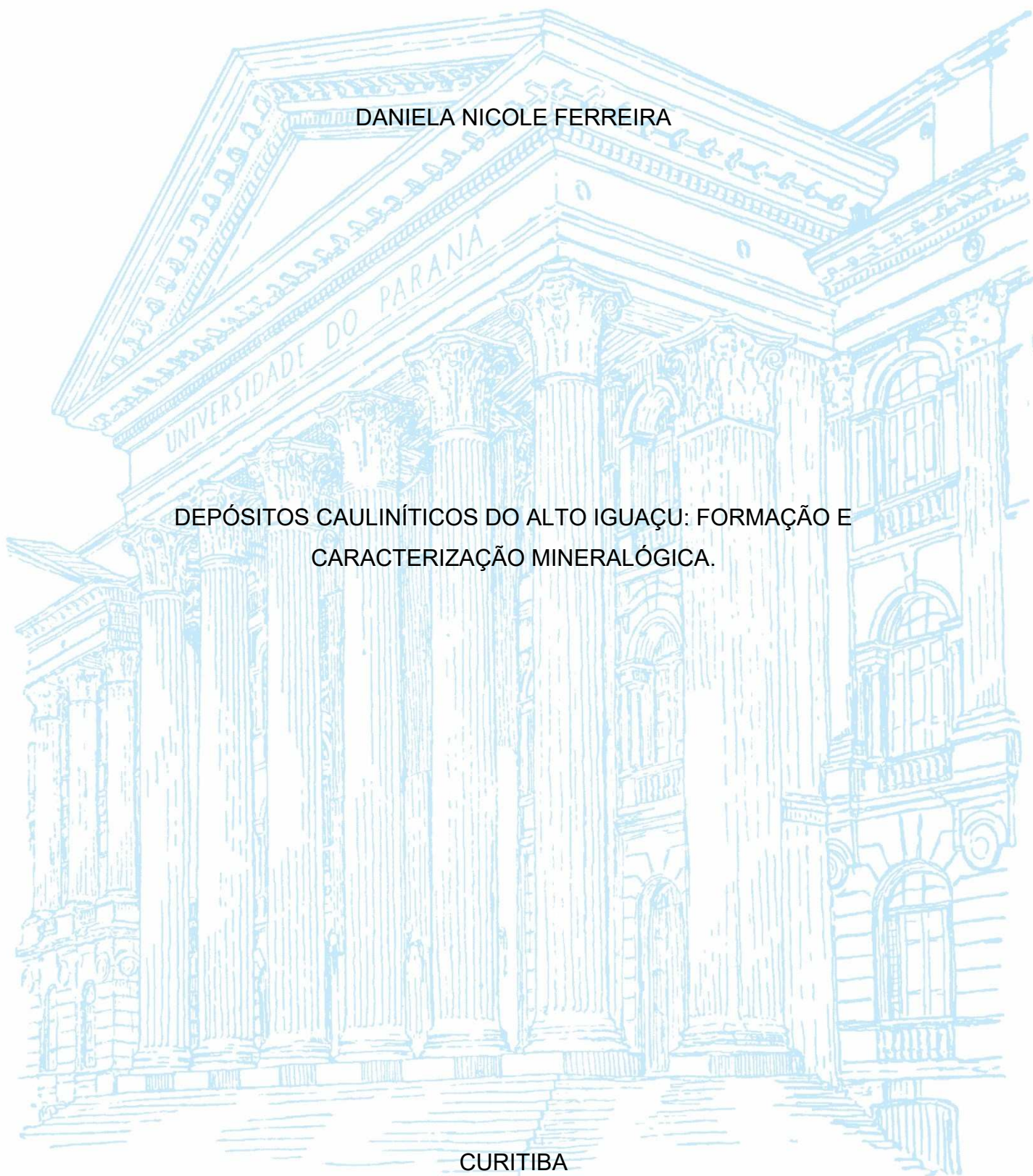
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELA NICOLE FERREIRA

DEPÓSITOS CAULÍNÍTCOS DO ALTO IGUAÇU: FORMAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.

CURITIBA

2020



DANIELA NICOLE FERREIRA

DEPÓSITOS CAULÍNÍDICOS DO ALTO IGUAÇU: FORMAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Ciência do Solo, do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Jairo Calderari de Oliveira Junior

Co-orientador: Prof. Dr. Pablo Vidal Torrado

Co-orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

CURITIBA

2020

Ferreira, Daniela Nicole

Depósitos cauliniticos do Alto Iguaçu: formação e caracterização mineralógica. / Daniela Nicole Ferreira. - Curitiba, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo.

Orientador: Jairo Calderari de Oliveira Junior.

Coorientadores: Pablo Vidal Torrado; Vander de Freitas Melo.

1. Sedimentação e depósitos. 2. Caulinita. 3. Intemperismo. 4. Tijucas do Sul (PR). I. Oliveira Junior, Jairo Calderari de. II. Torrado, Pablo Vidal. III. Melo, Vander de Freitas. IV. Título. V. Universidade Federal do Paraná.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA DO SOLO -
40001016014P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **DANIELA NICOLE FERREIRA** intitulada: **DEPÓSITOS CAULÍNÍDICOS DO ALTO IGUAÇU: FORMAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA**, sob orientação do Prof. Dr. **JAIRO CALDERARI DE OLIVEIRA JUNIOR**, que após terem inquirido a aluna e realizada 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, 25 de Agosto de 2020.

Assinatura Eletrônica

25/08/2020 16:52:47.0

JAIRO CALDERARI DE OLIVEIRA JUNIOR

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

25/08/2020 17:09:54.0

PABLO VIDAL TORRADO

Avaliador Externo (UNIV. DE SÃO PAULO/ESCOLA SUP. DE
AGRICULTURA LUIZ DE QUEIROZ)

Assinatura Eletrônica

25/08/2020 18:31:58.0

VANDER DE FREITAS MELO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/08/2020 16:46:04.0

SAMARA ALVES TESTONI

Avaliador Externo (CENTRO UNIVERSITÁRIO VALE DO IGUAÇU)

Rua dos Funcionários, 1540 - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 80035-050 - Tel: (41) 3350-5648 - E-mail: pgcisolo@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 50731

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 50731

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, por conceder-me tempo, disposição, saúde e orientação espiritual para execução desta importante etapa em minha vida.

À minha filha Carolina, por compreender e me acompanhar, e por ser fonte de motivação e inspiração em todos os meus dias.

Aos meus pais, Célio e Roseli, gratidão por todo esforço e auxílio nos momentos em que mais precisei, pelo incentivo e por tanto exemplo a mim oferecido. Ao meu irmão Arthur, grata pelo apoio e parceria de sempre. Essa conquista é de vocês também!

Ao meu amor e companheiro Junior, que chegou em meio à turbulência, mas que com seu amor, dedicação e paciência tornou-se meu apoio e sustentação para finalização deste projeto.

Ao meu orientador, professor Jairo, agradeço pela dedicação e presteza durante todo o mestrado, além da sua condução em mostrar o melhor caminho a seguir, com paciência e dedicação. Aos meus coorientadores: professor Pablo, grata por todo auxílio e apoio nas coletas e direção do trabalho; ao professor Vander, agradeço o empenho e dedicação nos momentos necessários, principalmente na orientação quanto à alteração para conclusão e finalização tão importante deste projeto.

Ao Sr. Silmar Burer e sua mãe, Sra. Lala (*in memorium*), agradeço à disponibilidade da cessão da área para estudo, a imensa presteza em todas as tentativas de coleta em ceder-nos seus funcionários, Dolar e Rafael, que foram tão importantes em todas elas: minha imensa gratidão!

À todos os integrantes do grupo de Pedologia da UFPR, "*We are Pedologic*", agradeço pelas ajudas em campo, em laboratório e nas reuniões. Em especial, à minha amiga Nádia, que tanto deu amparo e direção nos mais diversos momentos ao longo desses 2 anos e meio. Também ao Jorge, Amanda e Élide, obrigada por sempre poder contar com vocês, desde idas à campo, até as aventuras nos laboratórios.

À laboratorista Maria, minha mais sincera gratidão em poder contar sempre com a presteza, conhecimento e condução no laboratório de Mineralogia do Solo da UFPR, que foi essencial para essa conquista! Ainda, as técnicas dos laboratórios de

Fertilidade e Nutrição de Plantas e Química Agrícola, Fabiane e Carla, respectivamente, obrigada pela parceria e paciência nos auxílios de laboratório.

Não menos importante, agradeço ao Laboratório de Estudos Costeiros – Lecost – nas pessoas dos professores Maria Cristina de Souza e Rodolfo José Ângulo, pelo empréstimo e confiança depositada no empréstimo dos equipamentos para coleta. Também, ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR – CME – por conceder as microscopias necessárias ao projeto.

Aos amigos e colegas que fiz durante o mestrado, e que muito contribuíram para meu conhecimento profissional e pessoal, além de deixaram meus dias mais leves.

À todos os professores e funcionários do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR.

Por fim, agradeço aos familiares e amigos que entenderam minhas ausências, mas que sempre fizeram presentes de alguma forma nessa caminhada.

Gratidão!

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (Marthin Luther King)

RESUMO

A caulinita é um dos minerais mais estudados, sendo amplamente utilizado para indústrias cerâmicas, farmacêuticas, de celulose, além de ser o principal mineral dos solos em todo o mundo. Encontrado em diversas áreas do planeta, difere-se pela sua gênese, podendo ter a formação como resultado de intemperismo local das rochas, ocorrendo na fração silte; e também pela neogênese do mineral com predomínio de partículas do tamanho argila. A região de Tijucas do Sul possui o maior depósito caulínico do Sul do Brasil, cuja formação destes depósitos suscitaram dúvidas ao serem encontradas características de transporte e deposição de material, e dessa forma, direcionaram a hipótese central deste trabalho com o objetivo de comparar amostras minerais – várzea e Serra do Mar. Para o trabalho foram coletados dois tubos testemunhos nas várzeas de Tijucas do Sul, cada um gerando 3 amostras (T2-142, T2-174, T2-294, T3-132, T3-317 e T3-384) e mais duas amostras na Serra do Mar: um saprolito (SAP), e uma de lavra aberta de extração de caulim (CAU). Foram realizadas, para todas as amostras da Serra do Mar e da várzea, análise textural; Carbono Orgânico Total e Nitrogênio via combustão seca; análises mineralógicas contemplando DRX com as amostras passadas pelo processo de extração de Fe por DCB, tratamentos com saturação de Mg^{2+} , etilenoglicol, K^+ e K^+ aquecido a 500 °C a fim de identificar os minerais 2:1; cristalografia da caulinita nas frações silte e argila com DMChkl, índice de assimetria e índice de cristalinidade de Hughes e Brown; análises térmicas da caulinita e gibsita na fração argila (ATD/ATG); e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS). A estatística dos dados foi realizada através das análises multivariadas de ACP e Agrupamento. Os resultados obtidos pela análise granulométrica demonstram que na área de várzea o processo de intemperismo ocorreu de forma mais intensa que na Serra do Mar. Na análise de ATD/ATG, demonstrou-se que o saprolito possui 66% da caulinita encontrada na várzea. No entanto, em condições de hidromorfismo ocorre a remoção de óxidos de Fe e uma concentração residual da caulinita, que explica o fato dos maiores valores observados em T2 e T3. A análise de DRX demonstra presença significativa de mica em todas as amostras da fração silte, tanto da Serra do Mar quanto da várzea. Os tratamentos para identificação de minerais 2:1 apresentaram apenas vermiculita com hidróxi entre camadas (VHE). No MEV/EDS observa-se cristais com crescimento planar, e presença de Ct pseudomorfa de mica na fração silte de todas as amostras analisadas, com destaque à amostra do T3 com o cristal tendo quase o dobro do tamanho do observado na amostra SAP, permitindo inferir que a Ct da fração silte dos solos da várzea foram formadas in situ pela diagênese de partículas de mica. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o material caulínico encontrado nas várzeas do Planalto do Alto Iguaçu é resultado dos processos de intemperismo na própria várzea, evidenciados pelos grandes pseudomorfos encontrados, maiores inclusive que os observados na Serra do Mar.

Palavras-chave: depósito, Tijucas do Sul, caulinita, saprolito, intemperismo.

ABSTRACT

Kaolinite is the most studied minerals, being widely used in the ceramic, pharmaceutical and cellulose industries, in addition to being the main soil mineral in the world. Found in different areas of the planet, it differs in genesis, and may have the formation as a result of local weathering of the rocks, occurring in the silt fraction; and also due to the mineral's neogenesis with a predominance of clay-sized particles. The Tijucas do Sul has the largest kaolinitic deposit in the south of Brazil, whose formation of these deposits raised doubts when the characteristics of transport and deposition of material were found, and thus directed the central hypothesis of this work with the objective of comparing mineral samples - wetland and Serra do Mar. Two test tubes were collected in the wetland of Tijucas do Sul (T2-142, T2-174, T2-294, T3-132, T3-317 and T3-384) and two more samples in Serra do Mar: a saprolite (SAP), and an open kaolin extraction mine (CAU). Textural analysis was performed for all samples in Serra do Mar and in the wetland; COT and N by dry combustion; mineralogical analyzes including DRX with the samples passed through the process of Fe extraction by DCB, treatments with saturation of Mg^{2+} , ethylene glycol, K^+ and K^+ heated to 500 °C in order to identify the minerals 2:1; Ct crystallography in silt and clay fractions with DMChkl, asymmetry index and Hughes and Brown crystallinity index; thermal analysis of Ct and Gb in the clay fraction (ATD/ATG); and scanning electron microscopy (SEM) with dispersive energy spectroscopy (EDS). The data statistics were performed through the multivariate analyzes of ACP and Grouping. The results obtained by the granulometric analysis demonstrate that in the wetland area the weathering process occurred more intensely than in Serra do Mar. In the ATD/ATG analysis, it was demonstrated that saprolite has 66% of the kaolinite found in the wetland. However, in hydromorphic conditions, Fe oxides are removed and a residual concentration of kaolinite, which explains the fact that the highest values observed in T2 and T3. The DRX analysis shows a significant presence of mica in all samples of the silt fraction, both in Serra do Mar and in the wetland. The treatments for the identification of 2:1 minerals presented only vermiculite with hydroxy between layers (VHE). In SEM/EDS, crystals with planar growth are observed, and the presence of pseudomorphic mica Ct in the silt fraction of all analyzed samples, with emphasis on the T3 sample with the crystal having almost twice the size of that observed in the SAP sample, allowing to infer that the Ct of the silt fraction of the wetland soils were formed on site by the diagenesis of mica particles. The results obtained in this work indicate that the kaolinitic material found in the wetland of the Planalto do Alto Iguaçu is the result of weathering processes in the wetland itself, evidenced by the large pseudomorphs found, even greater than those observed in Serra do Mar.

Keywords: deposits, Tijucas do Sul, kaolinite, saprolite, weathering.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1** - DEMONSTRAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO (EM CINZA) DE ORGANOSSOLOS, LOCALIZADA NO PLANALTO DO ALTO IGUAÇU 20
- FIGURA 2** - IMAGEM DE SATÉLITE EM PERSPECTIVA DE ELEVAÇÃO, ILUSTRANDO A CONTRIBUIÇÃO DA SERRA DO MAR SOB A REGIÃO DE VÁRZEA DE TIJUCAS DO SUL 21
- FIGURA 3** - ÁREAS DE COLETA DE MATERIAL: A) VÁRZEA EM TIJUCAS DO SUL; B) MINERAÇÃO SERRA DO CAULIM, EM SÃO JOSÉ DOS PINHAIS (PR) 21
- FIGURA 4** - PERÍMETRO DA ÁREA DE ESTUDO E DEMARCAÇÃO DOS PONTOS EM FORMA DE TRIDENTE 22
- FIGURA 5** - LEVANTAMENTO DE PONTOS E PROFUNDIDADE NA ÁREA DE VÁRZEA: A) INSERÇÃO DA ESTACA NO PONTO; B) VERIFICAÇÃO DA PROFUNDIDADE; C) MARCAÇÃO DO PONTO LEVANTADO COM ESTACA 23
- FIGURA 6** - COLETA NA ÁREA DE VÁRZEA: A) DO TRIPÉ UTILIZADO PARA RETIRADA DO TESTEMUNHO; B) MOTOR PARA GERAR VIBRAÇÃO; C) MANGOTE PRESO À BRAÇADEIRA E AO TUBO INSERIDO AO SOLO; D) RETIRADA DO TUBO DO SOLO COM AUXÍLIO DA TALHA; E) TUBO ABERTO PARA RETIRADA DO MATERIAL 24
- FIGURA 7** - COLETA DE MATERIAL NA MINERADORA SERRA DO CAULIM: A) PERFIL I COLETADO (CAU); B) DETALHE DA AMOSTRA DO PERFIL I; C) PERFIL II COLETADO (SAP); D) DETALHE DA AMOSTRA DO PERFIL II COM ASPECTO RAJADO 25
- FIGURA 8** - PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE C E N TOTAL: A) PESAGEM DE 15 mg DE AMOSTRA; B) ACOMODAÇÃO DA AMOSTRA EM CÁPSULA DE FOLHA DE ESTANHO; C) DETALHE DA CÁPSULA 26
- FIGURA 9** - ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE MINERALÓGICA 27
- FIGURA 10** - DETALHE DE PARTE DAS AMOSTRAS NO PROCESSO DE QUEIMA DE MO EM BANHO-MARIA 27
- FIGURA 11** - AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA NO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO PARA PRESERVAR AS CARACTERÍSTICAS DOS MINERAIS 28
- FIGURA 12** - ATRIBUTOS DO DIFRATOGRAMA UTILIZADO PARA O CÁLCULO DO ÍNDICE DE ASSIMETRIA (a) (IA – SINGH, GILKES, 1992) E DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (b) DE HUGHES E BROWN (ICHB) 33
- FIGURA 13** - A) ANÁLISE NO MEV-EDS NO CENTRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA UFPR; B) DETALHE DAS AMOSTRAS COM O RECOBRIMENTO EM OURO PARA MEV 34
- FIGURA 14** - IMAGEM DA INTERPOLAÇÃO DE PROFUNDIDADE DA TURFA, SOBRE O DEPÓSITO DE CAULIM 36

FIGURA 15 -	RESULTADOS DE COT E N NOS PERFIS AMOSTRADOS E SEU ASPECTO DE COLORAÇÃO	37
FIGURA 16 -	DIVERSIDADE DE MATERIAIS ENCONTRADOS NOS PERFIS DE COLETA: A) CAULIM BRANCO; B) CAULIM BEGE; C) MATERIAL MINERAL MARROM CLARO COM PRESENÇA DE QUARTZO; D) CAULIM MARROM; E) CAULIM CINZA ESCURO; F) MATÉRIA ORGÂNICA	37
FIGURA 17 -	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AMOSTRAS NÃO ORIENTADAS, APÓS A EXTRAÇÃO DE FE POR DCB: A) FRAÇÃO ARGILA; B) FRAÇÃO SILTE	42
FIGURA 18 -	MICROGRAFIAS DAS FRAÇÕES SILTE E OS PSEUDOMORFOS EM: A) SAP; B) T2-294; C) T3-317 E D) T3-384. AS SETAS EM VERMELHO INDICAM AS TRANSFORMAÇÕES DE MUSCOVITA EM CAULINITA	45
FIGURA 19 -	RELAÇÕES ENTRE OS ATRIBUTOS CRISTALOGRÁFICOS DA CAULINITA	51
FIGURA 20 -	ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS DA FRAÇÃO ARGILA (A, B) E DA FRAÇÃO SILTE (C, D)	52
FIGURA 21 -	ANÁLISE DE AGRUPAMENTO DAS AMOSTRAS DE SAPROLITO, SERRA DO CAULIM E VÁRZEA	52

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	LOCALIZAÇÃO, EM SISTEMA DE COORDENADAS UTM, DOS PONTOS LEVANTANDOS E A RESPECTIVA PROFUNDIDADE	23
TABELA 2 -	GRANULOMETRIA DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO DA PIPETA PARA AS AMOSTRAS DE SAPROLITO (SAP), DEPÓSITO CAULINITICO DA SERRA DO MAR (CAU) E DOS TESTEMUNHOS DAS VÁRZEAS (T2 E T3)	39
TABELA 3 -	TEORES E TEMPERATURAS DE DESIDROXILAÇÃO (°C) DA CAULINITA E GIBBSITA	40
TABELA 4 -	RESULTADOS DAS MICROANÁLISES QUÍMICAS POR EDS	46
TABELA 5 -	ATRIBUTOS CRISTALOGRÁFICOS DA CAULINITA: ESPAÇAMENTO INTERPLANAR (D), <i>MICROSTRAIN</i> , ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DE HUGHES AND BROWN (ICHB) E ÍNDICE DE ASSIMETRIA DO PICO (001) (IA)	49
TABELA 6 -	PLANOS, DIÂMETRO MÉDIO DO CRISTAL (DMC), NÚMERO DE PLANOS E RELAÇÕES DE DIMENSÃO ENTRE OS PLANOS DOS CRISTAIS DE CAULINITA PARA AS FRAÇÕES SILTE E ARGILA	50

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Km	Quilômetro
m	Metro
cm	Centímetro
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
µm	Micrômetro
Å	Ângstron
Mt	Megatonelada
Kt	Quilotonelada
Kg	Quilograma
g	Grama
mg	Miligrama
L	Litro
mL	Mililitro
h	Horas
min	Minutos
s	Segundos
rpm	Rotações por minuto
°2θ	Grau dois theta
°C	Graus Célsius
mA	Miliamper
kV	Quilovolt
cmolc.kg ⁻¹	Centimol carga por quilograma
pH	Potencial Hidrogeniônico
v/v	Volume por volume
mol l ⁻¹	Mol por litro
Ct	Caulinita
Si	Silício
Al	Alumínio
Cl	Clorita
Fe	Ferro
Gt	Goethita

Hm	Hematita
Gb	
O	Oxigênio
H	Hidrogênio
Mg	Magnésio
K	Potássio
SI	Substituição Isomórfica
DRX	Difração de raios-X
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
MO	Matéria Orgânica
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
Ca	Cálcio
DCB	Ditionito-Citrato-Bicarbonato
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sódio
Na ₂ S ₂ O ₄	Ditionito de Sódio

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	MATERIAL E MÉTODOS	18
2.1	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	18
2.2	COLETA DO MATERIAL	21
2.2.1	Tijucas do Sul	21
2.2.2	Caulim na Serra do Mar	23
2.3	PREPARO DAS AMOSTRAS	25
2.3.1	Análise de N e C total	25
2.3.2	Dispersão e separação das frações do solo	27
2.4	ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	28
2.4.1	Extração de Fe pedogenético por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB)	28
2.4.2	Tratamentos na fração argila e identificação dos argilominerais do tipo 2:1 secundários	29
2.5	DETERMINAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS DA CAULINITA NAS FRAÇÕES SILTE E ARGILA TRATADAS COM DCB	30
2.6	ANÁLISES TÉRMICAS DA CAULINITA E GIBBSITA NA FRAÇÃO ARGILA (MÉTODO DO ATG E ATD).....	32
2.7	ANÁLISE TEXTURAL	33
2.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	33
2.9	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	34
2.9.1	Análise dos componentes principais (ACP)	34
2.9.2	Análise de agrupamento	34
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.1	PROFUNDIDADE E VOLUME DO DEPÓSITO	34
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS TUBOS TESTEMUNHOS	35
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM	38

3.3.1	Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria – ATD/ATG	38
3.3.2	Difratometria de Raio-X	39
3.3.3	Análise de MEV das amostras da fração silte	42
3.4	ATRIBUTOS CRISTALOGRÁFICOS DA CAULINITA	46
3.5	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	47
4.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	52
5.	REFERÊNCIAS	53
6.	APÊNDICES	59

1. INTRODUÇÃO

Originado da palavra chinesa “*Kauling*”, que significa colina alta, referindo-se à colina onde se originou, em Jauchau Fu ao norte da China, o caulim é considerado um dos seis minerais mais abundantes na crosta terrestre (CHEN et al., 1997; SILVA, 2001). Os depósitos caulínicos estudados por Luz et al. (2008) e Mártires (2009) são compostos basicamente por caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e haloisita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ambos os minerais são do grupo silicatos hidratados de alumínio, normalmente do tamanho argila, com baixo teor de ferro em sua constituição, com coloração branca ou quase branca. Os depósitos de caulim são amplamente explorados em função das suas propriedades físicas e químicas, como fabricação de cerâmicas, papéis, cosméticos, plásticos, borrachas, tintas, defensivos agrícolas, produtos alimentares e farmacêuticos, fertilizantes, detergentes, cimentos, entre outros (CAMPOS et al, 2018; MÁRTIRES, 2009).

Os depósitos de caulim são encontrados em várias áreas do planeta, como Estados Unidos (HINCKLEY, 1962; PRUETT, 2015), Turquia (SAYIN, 2007), Paquistão (Ismail et al., 2014), África (EKOSSE, 2010), Alemanha (Gilg et al., 2003), Ásia (CHEN et al., 1997), América do Sul (DILL et al., 1997; MONTES et al., 2002; WILSON et al, 2006). Considerando a ocorrência e sua gênese, o caulim pode ser classificado como primário ou secundário (EKOSSE, 2010).

O caulim primário resulta do processo de alteração *in situ*, seja por ações hidrotermais ou acúmulo residual do processo de intemperismo (CHEN et al., 1997). Neste caso é comum a ocorrência do mineral na fração silte, principalmente pelas alterações topotaxiais das micas (moscovitas), resultando nas sericitas, que tem suas bordas alteradas em caulinita. Assim, a caulinita assume em sua gênese o empilhamento dos cristais, característico do grupo a qual pertence, os filossilicatos, cujo crescimento é orientado pelos microcristais com formato de placas e perfil hexagonal (CHEN et al., 1997). Esse processo é comum de rochas como, por exemplo, granitos e riolitos, que são ricas em muscovita, feldspato e Al, onde grande parte do K é removido da estrutura do mineral, evitando a formação de illita (EKOSSE, 2010; GALAN; FERREL, 2013).

Por outro lado, o caulim secundário é majoritariamente associado a processos de transporte e deposição de clastos, de tamanho reduzido, predominando as partículas de tamanho argila, depositados na forma de lentes.

Outra via de formação de caulim secundário é pelo intemperismo de arcósio, material grosso com mineralogia predominantemente feldspática (EKOSSE, 2010).

O Brasil possui umas maiores jazida de argilas caulíníficas do mundo (MONTES et al., 2002), com produção expressiva na região Norte. Essas jazidas foram datadas como sendo formadas no Plioceno por Coura et al. (1986) e Murray (1999), enquanto Kotschoubey (1999) associam esses depósitos a eventos ocorridos no Terciário superior e Quaternário. Montes et al. (2002) e Wilson et al. (2006) definem esses depósitos como de depósitos sedimentares, com estratos de composição granulométrica variada, indicando vários eventos de deposição do material caulínífico. Também é comum encontrar nesses estratos, material mais grosso composto por grande quantidade de feldspato (arcósio), sendo que seu intemperismo também poderia resultar na formação de caulim.

Por meio dos atributos químicos, cristalográficos e morfológicos é possível relacionar minerais que tiveram sua gênese em condições similares (GALÁN; FERREL, 2013). Conseqüentemente, ao comprar esses atributos de amostras obtidas de locais diferentes, é possível estabelecer a relação genética entre as mesmas e, a partir dessa informação, trabalhar outros processos geológicos/geomorfológicos.

Na região sul do Brasil, o município de Tijucas do Sul é responsável pelo maior depósito caulínífico, descoberto em 1980, estimado em 200 Mt (BIONDI; SANTOS, 2004). A geologia da região é formada por rochas do embasamento cristalino, mais especificamente do complexo granito-gnaiss-migmatito. Estas rochas encontram-se principalmente na parte do relevo mais movimentada, também denominado de Serra do Mar. Nesta feição geomorfológica é marcante a ocorrências de chuvas orográficas, podendo ser superior a 2500 mm de precipitação anual, promovendo intensa alteração e dessilicação das rochas citadas anteriormente (FURIAN et al., 2002). As condições geológicas e climáticas citadas anteriormente são favoráveis à formação de depósitos caulíníficos na região.

Todavia, Biondi e Santos (2004) postulam a formação desses depósitos durante o Quaternário, sob forte influência da dessilicação de depósitos da Formação Guabirotuba. De acordo com estes autores, a presença de grandes teores de matéria orgânica nas áreas de várzea com predominância de Organossolos, criaria um ambiente ácido que aumentaria a remoção do Si e resultaria na formação de caulinita. De acordo com Kämpf et al. (2009), o efeito dos ácidos orgânicos no

intemperismo dos minerais depende principalmente da sua propriedade complexante ou não complexante. Os ácidos fracamente complexantes, como o fórmico acético e oxálico atuam de forma análoga às soluções diluídas de ácidos minerais. Por outro lado, os ácidos complexantes atuam no intemperismo ao formar ligações de forte caráter covalente entre os metais e os grupos funcionais. Essas fortes ligações rompem as ligações dos metais na estrutura do mineral, desencadeando o processo de intemperismo dito biológico (KÄMPF et al., 2009).

Por outro lado, Mucha (2020) observou na região de Tijucas do Sul a presença de depósitos de caulim em ambientes bem drenados, com transição abrupta para uma camada mais avermelhada, com maiores teores de óxidos de Fe. Ainda de acordo com esta autora, essas características são típicas de processos de transporte e deposição de sedimentos, suscitando dúvidas quanto ao principal processo de formação dos depósitos caulíníficos e como eles poderiam estar associados aos processos de modelagem da paisagem.

Outra via de formação da caulinita, sem grande influência da matéria orgânica, refere-se à formação de pseudomorfos, em que os grãos de biotita ou muscovita, do interior para a borda, passam progressivamente para caulinita, mantendo a continuidade estrutural (MUGGLER, 1998; KÄMPF et al., 2009). Segundo estes autores, os pseudomorfos desse processo podem formar macrocristais, com diâmetro superior a 2 mm, mas que com o avanço do processo pedogenético esses cristais seriam reduzidos a menos de 2 mm de diâmetro.

No decorrer do processo de transformação do mineral presente na rocha para aquele encontrado no saprolito ou solo, alguns atributos cristalográficos, químicos ou morfológicos podem indicar a intensidade do processo. Além de visualizar a formação de pseudomorfos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a transformação de minerais 2:1 em caulinita é identificada nas difrações de raios-X, utilizando o índice de assimetria (IA) do pico na reflexão do plano (001) da caulinita (MELO; WYPYCH, 2009). Melo et al. (2001) observaram correlação forte e direta entre os valores de IA com os teores de K e Mg, sugerindo a transformação de biotita em caulinita.

Ainda em função do processo de intemperismo, a maior atividade de Fe na solução do ambiente de pedogênese pode gerar substituição isomórfica do Al^{3+} pelo Fe^{3+} , reduzindo a cristalinidade e aumentando a desordem estrutural e a área superficial (MELO; WYPYCH, 2009). Por outro lado, o ordenamento da caulinita

(ordem) pode ser estudado por alguns índices de cristalinidade como, por exemplo, o índice de cristalinidade de Hinckley (1963) e o do Hughes e Brown (1979). O primeiro tem como grande limitante a sua utilização em amostras com elevado grau de desordem, uma vez que é difícil a caracterização dos picos dos planos 02/ e 11/. O Índice de Cristalinidade de Hughes e Brown tem como limitação a interferência de outros minerais que sobrepõem os picos comuns da caulinita (MELO et al., 2001; MELO; WYPYCH, 2009).

A hipótese central deste trabalho é de que a formação dos depósitos caulínticos de Tijucas do Sul ocorreram por deposição de material oriundo da Serra do Mar em evento geológico anterior, possivelmente no Quaternário, com ambiente diferente do atual. Portanto, o objetivo cerne é comparar amostras minerais dos dois ambientes, e através de análises qualitativa e quantitativa da caulinita identificar os padrões que reiteram nesses ambientes, a fim de corroborar com a hipótese deste trabalho.

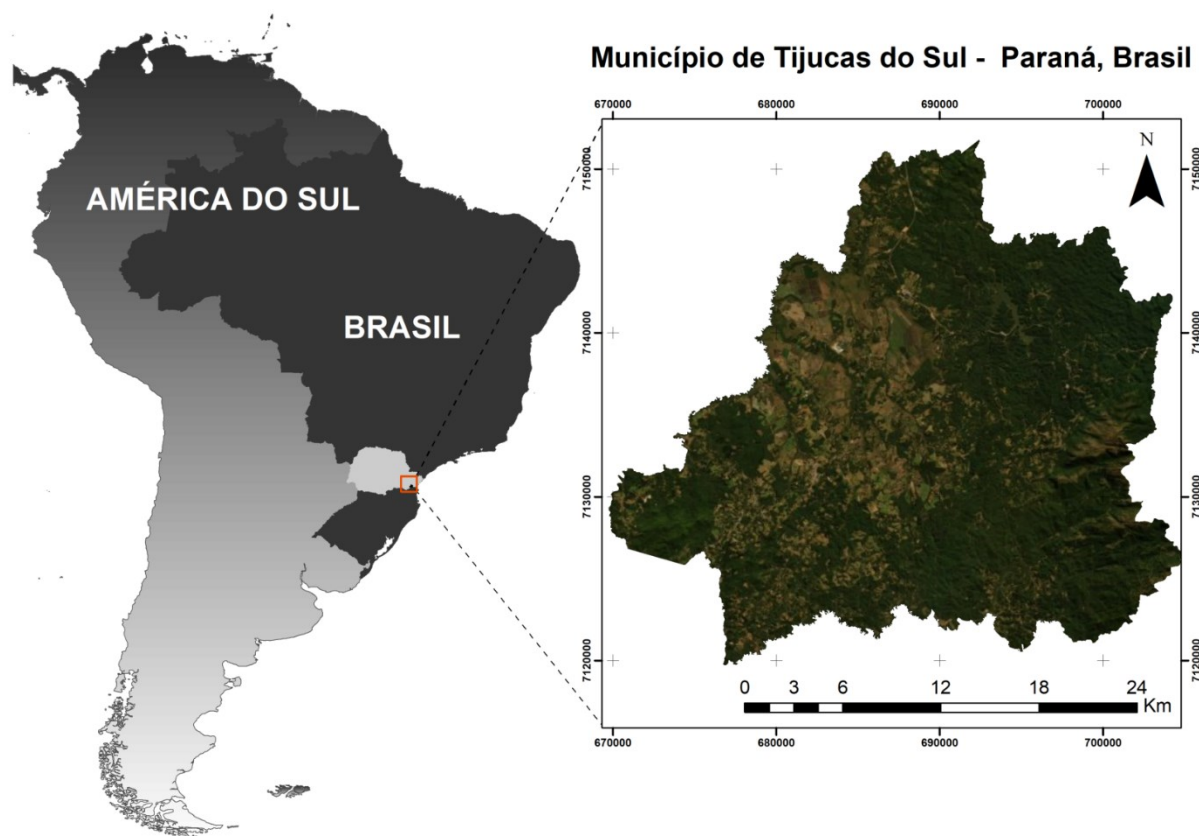
2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O município de Tijucas do Sul faz parte da Região Metropolitana de Curitiba, e geomorfologicamente está situado entre Blocos Soerguidos da Serra do Mar, Blocos Soerguidos do Primeiro Planalto Paranaense, Planalto de Curitiba, Serra do Mar e Planalto do Alto Iguaçu (FIGURA 1), com elevada diversidade de solos por conta das dessas variações. O rio Iguaçu possui grande importância ambiental e econômica, abrigando extensas áreas de várzeas em suas nascentes, seis usinas hidrelétricas ao longo do seu curso que fornecem energia à três países – Argentina, Paraguai e Brasil.

De acordo com Biondi e Santos (2004), o Planalto do Alto Iguaçu é formado dentro dos gnaisses e migmatitos transamazônicos do complexo costeiro. O Planalto é preenchido por sedimentos oriundos da Serra do Mar principalmente por aluviões quaternários depositados pelos afluentes que formam o rio da Várzea que por sua vez é afluente do rio Iguaçu. A FIGURA 2 ilustra a perspectiva de relevo do local, apresentando a Serra do Mar ao fundo, contribuindo para a captação de água para as várzeas do município de Tijucas do Sul.

FIGURA 1 - DEMONSTRAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO (EM CINZA) DE ORGANOSSOLOS, LOCALIZADA NO PLANALTO DO ALTO IGUAÇU.



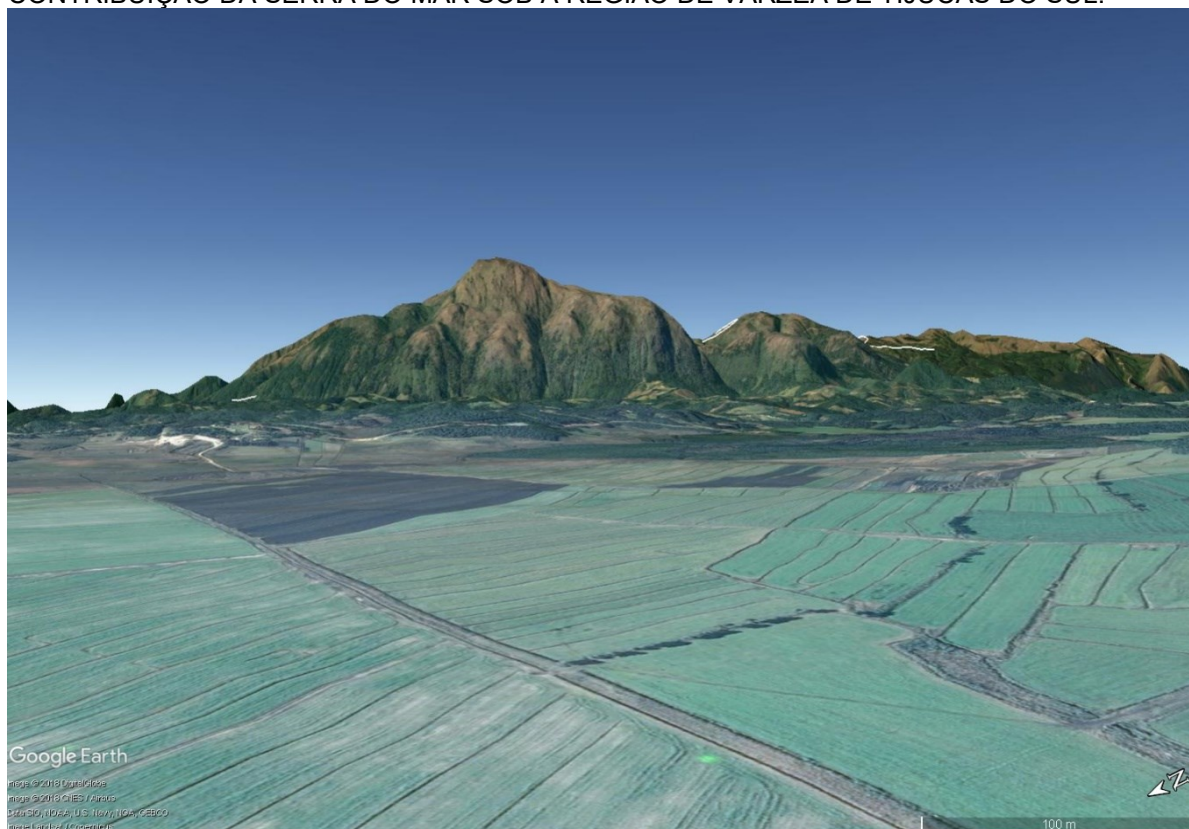
FONTE: O AUTOR (2019).

O clima local é classificado como Cfb – subtropical úmido mesotérmico - segundo Köppen (1931). A região está sob intensa influência de chuvas de relevo (orográficas) devido à sua proximidade com a Serra do Mar, o que garante clima úmido e frio por longo período do ano. A vegetação local é classificada como Floresta Ombrófila Mista, com presença de *Araucaria angustifolia* e campo.

A coleta das amostras em Tijucas do Sul foi realizada nas coordenadas geográficas 25°55'28.47" S; 49°12'1.95" W, sob altitude de 930m com relação ao nível do mar. Esta área foi escolhida por apresentar pouca influência antrópica e, assim, conservar as características originais do material amostrado (FIGURA 3-a). Os pontos coletados estão localizados em uma área de baixada, com contribuição das encostas em seu entorno. O solo deste ponto foi classificado por Mucha (2020) como ORGANOSSOLO HÁPLICO Sáprico típico (EMBRAPA, 2018). A descrição deste encontra-se no APÊNDICE 1. Estes Organossolos são formados sobre o argilito da Formação Guabirotuba, com altitudes entre 850 e 1150 metros.

Para comparação do caulim da área de baixada com o caulim formado in situ pelo intemperismo das rochas da Serra do Mar, foram amostrados dois pontos em uma área de mineração de caulim. Esta área está situada no município de São José dos Pinhais à beira da Rodovia BR-277, com coordenadas geográficas 25°34'53.67" S; 48°59'00.71" W e altitude de 947m em relação ao nível do mar (FIGURA 3-b).

FIGURA 2 - IMAGEM DE SATÉLITE EM PERSPECTIVA DE ELEVÇÃO, ILUSTRANDO A CONTRIBUIÇÃO DA SERRA DO MAR SOB A REGIÃO DE VÁRZEA DE TIJUCAS DO SUL.



FONTE: GOOGLE EARTH (2019).

FIGURA 3 – ÁREAS DE COLETA DE MATERIAL: A) VÁRZEA EM TIJUCAS DO SUL; B) MINERAÇÃO SERRA DO CAULIM, EM SÃO JOSÉ DOS PINHAIS (PR).



FONTE: O AUTOR (2020).

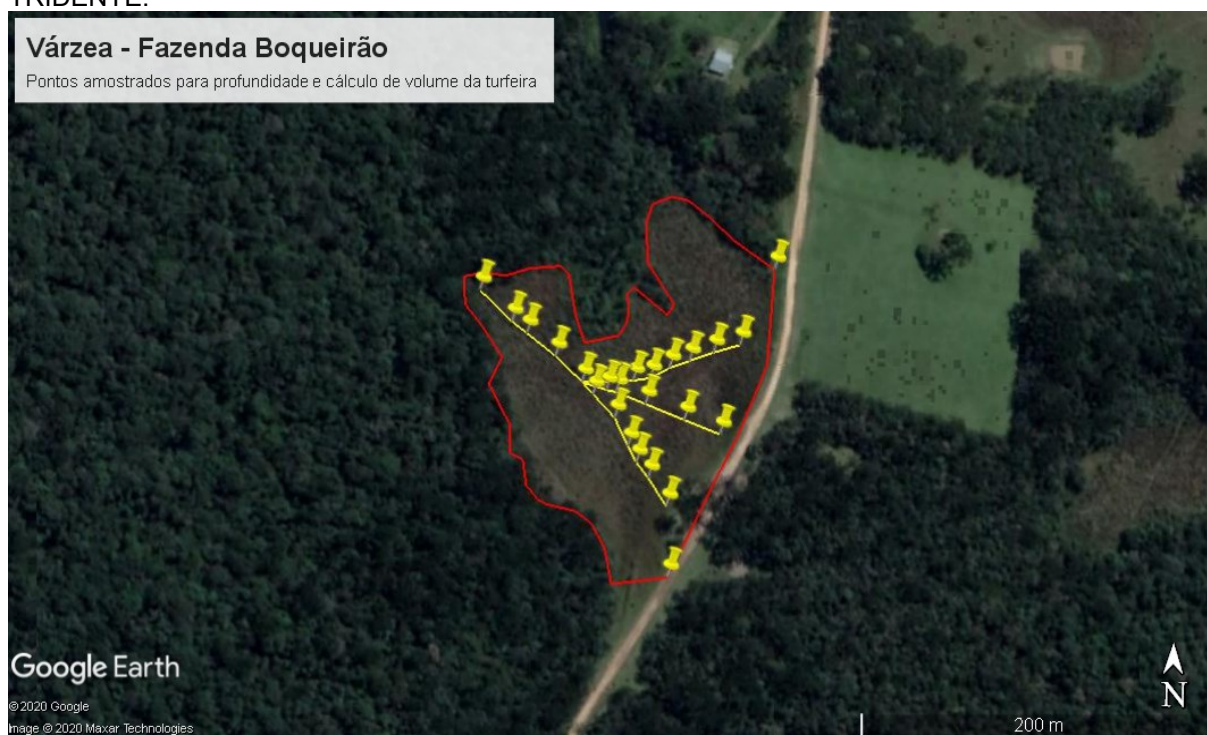
2.2 COLETA DO MATERIAL

2.2.1 Tijucas do Sul

Para caracterização da várzea e determinação dos pontos a serem amostrados, foi realizado levantamento da profundidade da turfeira, utilizando estaca com 6m de comprimento, fita métrica e GPS/GNSS.

Para tanto, foram realizadas sondagens com estacas de 6 m de comprimento, em transectos com espaçamento na linha de aproximadamente 10 m (FIGURA 4). A estaca foi inserida no solo até que houvesse grande resistência à penetração, sendo considerada a base da bacia de sedimentação (FIGURA 5). Ao todo, foram 21 pontos amostrados, com dados de profundidade e localização geográfica.

FIGURA 4 – PERÍMETRO DA ÁREA DE ESTUDO E DEMARCAÇÃO DOS PONTOS EM FORMA DE TRIDENTE.



FONTE: ADAPTADO DE GOOGLE EARTH (2019).

Uma planilha com os dados de coordenadas e profundidades foi montada, e trabalhou-se com a interpolação dos valores obtidos, gerando uma imagem da profundidade da turfa na área de baixada, utilizando o programa GS+. O volume de turfa foi calculado mediante a utilização do software Posição, com cálculo aritmético projetando as cotas. A área foi calculada mediante planta georreferenciada no

software AutoCad. Através deste resultado, estimou-se a área de coleta na região mais profunda, no centro da turfeira, amostrando 2 locais de maiores profundidades.

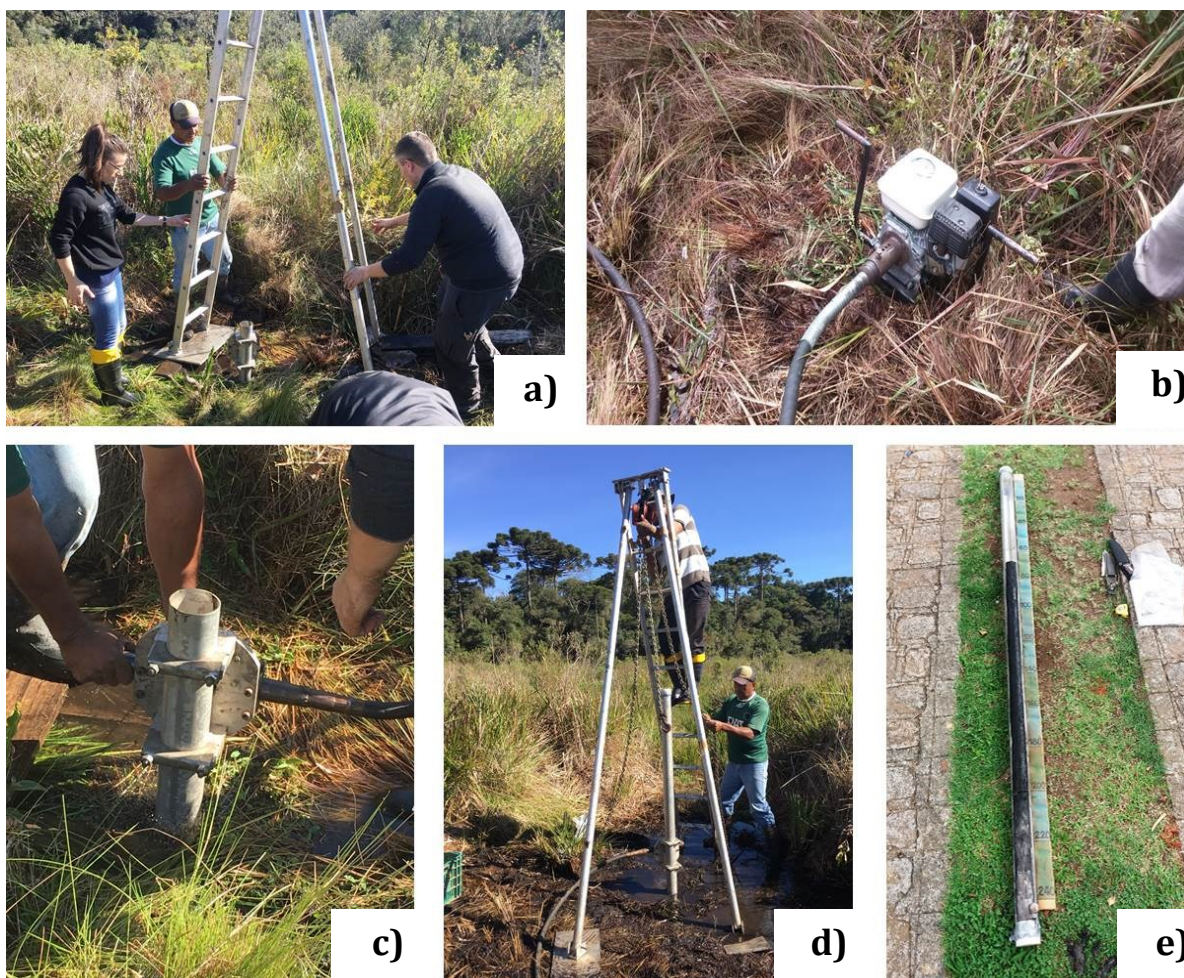
Para realização da coleta em ambiente mal drenado foi utilizado o *vibracore* (ou vibrotestemunhador) (MARTIN et al., 1995). Tal equipamento é composto por um tripé em alumínio que serve de suporte para a talha, motor de 3,4 HP e 3.600 RPM, mangote, braçadeira, talha para retirada do tubo, e tubo de alumínio com 6m de comprimento. O tubo é preso à braçadeira, onde é engatado o mangote, que por sua vez é ligado ao motor provocando a vibração. Este mecanismo faz com o tubo seja inserido com o mínimo de deformação possível. Para retirada do tubo, instala-se a talha no alto do tripé, que amarrada ao tubo procede a retirada manualmente (FIGURA 6). Foram coletados 2 tubos testemunhos para este trabalho (T02 e T03), com o objetivo de comparar e validar as informações coletadas neste local. O T02 está localizado nas coordenadas UTM N 7.131.443,638 e E 680.214,882 e obteve 3,10m de profundidade; o T03 está localizado nas coordenadas UTM N 7.131.445,613 e E 680.222,777 e obteve 3,95m de profundidade.

FIGURA 5 – LEVANTAMENTO DE PONTOS E PROFUNDIDADE NA ÁREA DE VÁRZEA: A) INSERÇÃO DA ESTACA NO PONTO; B) VERIFICAÇÃO DA PROFUNDIDADE; C) MARCAÇÃO DO PONTO LEVANTADO COM ESTACA.



FONTE: O AUTOR (2020).

FIGURA 6 – COLETA NA ÁREA DE VÁRZEA: A) DO TRIPÉ UTILIZADO PARA RETIRADA DO TESTEMUNHO; B) MOTOR PARA GERAR VIBRAÇÃO; C) MANGOTE PRESO À BRAÇADEIRA E AO TUBO INSERIDO AO SOLO; D) RETIRADA DO TUBO DO SOLO COM AUXÍLIO DA TALHA; E) TUBO ABERTO PARA RETIRADA DO MATERIAL.



FONTE: O AUTOR (2020).

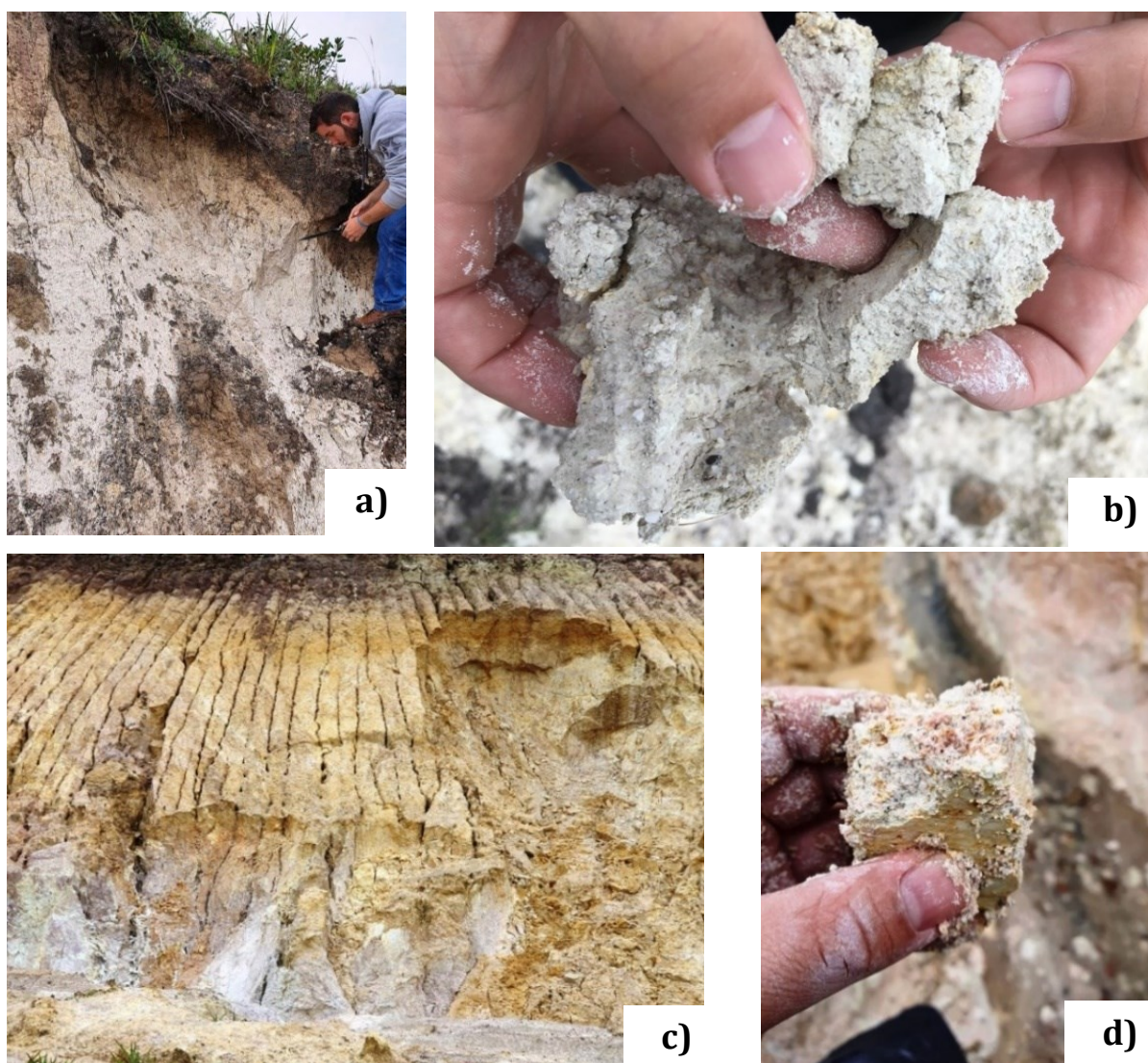
Utilizou-se de esmerilhadeira para abrir o tubo na longitudinal, destacando sua parte superior para coletar o material. Dentro do tubo, o material foi separado de 5 em 5 cm, nomeados conforme sua profundidade e colocados em sacos plásticos com a utilização de luvas.

2.2.2 Caulim na Serra do Mar

Por tratar-se de uma mineradora, as lavras de extração estavam expostas, possibilitando a visualização dos depósitos e a coleta de material. Nesta área foram observadas duas situações que auxiliam o teste da hipótese. Em um dos locais mais altos da mineração, foi coletado material de um depósito de caulim, onde o material subjacente apresentava sinais de processos pedogenéticos e com transição

abrupta para a camada mais esbranquiçada, típica dos depósitos de caulim, sugerindo ser um material transportado (FIGURA 7-a e b). A poucos metros de distância, foi encontrado um corte no morro, onde foi observado coloração rajada, em um padrão semelhante ao dos gnaisses que compõem o arcabouço geológico da região (FIGURA 7-c e d). Foram coletadas amostras das duas situações observadas, e levadas para o Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFPR, para posteriores análises.

FIGURA 7 – COLETA DE MATERIAL NA MINERADORA SERRA DO CAULIM: A) PERFIL I COLETADO (CAU); B) DETALHE DA AMOSTRA DO PERFIL I; C) PERFIL II COLETADO (SAP); D) DETALHE DA AMOSTRA DO PERFIL II COM ASPECTO RAJADO.



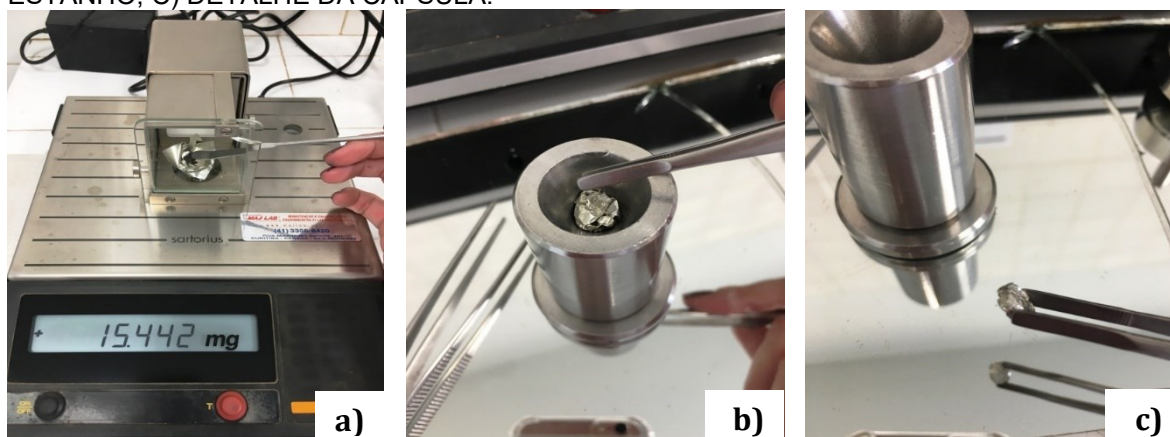
FONTE: O AUTOR (2020).

2.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

2.3.1 Análise de N e C total

A análise de N e C total foram realizadas via combustão seca pelo equipamento *Elementar Vario EL III*. As amostras foram secas em estufa a 40°C durante 7 dias para retirada da umidade inicial; após, foram maceradas e passadas em peneira com malha 0,20mm de abertura, seguindo para estufa a 60°C por 24h para retirada da umidade residual antes da análise. Posteriormente, pesou-se 15,0 mg em balança de precisão, acomodado em cápsula de estanho, para então prosseguir à análise Elementar (FIGURA 8).

FIGURA 8 – PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE C E N TOTAL: A) PESAGEM DE 15 mg DE AMOSTRA; B) ACOMODAÇÃO DA AMOSTRA EM CÁPSULA DE FOLHA DE ESTANHO; C) DETALHE DA CÁPSULA.



FONTE: O AUTOR (2020).

Foram selecionadas as amostras com teor de C inferiores a 8%, associadas a coloração clara (branco, cinza ou marrom claro), para as análises mineralógicas (APÊNDICES 2 e 3). Foram selecionadas 43 subamostras minerais, que formaram 6 amostras compostas conforme esquema abaixo apresentado na FIGURA 9, identificadas de acordo com seu tubo de coleta e média da profundidade. Dessa forma, a amostra T2-142 remete ao tubo 2 e profundidade média de 142cm.

As amostras, tanto dos tubos testemunhos quanto da Serra do Mar, foram homogeneizadas com solução de H₂O₂ 30% (v/v) a frio até que o efeito efervescente fosse reduzido. Em seguida foram levadas ao banho-maria a aproximadamente 70°C. A adição de H₂O₂ ocorreu até que o material obtivesse coloração mais clara e/ou acinzentada. Neste momento, deixaram-se as amostras

em banho-maria sem adicionar mais H_2O_2 , para secagem das amostras (FIGURA 10).

FIGURA 9 – ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE MINERALÓGICA.

TURFEIRA - TIJUCAS DO SUL T2 COLETA EM 25JUN2019			
Amostra	Profundidade (cm)	C (%)	N (%)
AMOSTRA COMPOSTA T2-142			
25	120	4,1	0,3
26	125	2,0	0,1
27	130	1,9	0,1
28	135	1,5	0,1
29	140	1,9	0,1
30	145	1,4	0,1
31	150	2,1	0,1
AMOSTRA COMPOSTA T2-174			
35	170	3,6	0,1
36	175	5,0	0,2
AMOSTRA COMPOSTA T2-294			
58	285	6,0	0,2
59	290	5,2	0,1
60	295	7,5	0,2
61	300	3,0	0,1

TURFEIRA - TIJUCAS DO SUL T3 COLETA EM 12JUL2019			
Amostra	Profundidade (cm)	C (%)	N (%)
AMOSTRA COMPOSTA T3-132			
20	95	7,4	0,2
21	100	6,3	0,2
22	105	2,0	0,1
23	110	1,3	0,1
24	115	1,5	0,1
25	120	3,4	0,1
26	125	1,9	0,1
27	130	2,2	0,1
28	135	1,3	0,1
29	140	0,9	0,1
30	145	0,9	0,1
31	150	1,2	0,1
32	155	1,4	0,1
33	160	3,2	0,1
34	165	5,5	0,2
AMOSTRA COMPOSTA T3-317			
59	290	4,1	0,1
60	295	1,4	0,1
61	300	1,7	0,1
62	305	1,8	0,1
63	310	3,2	0,1
64	315	3,5	0,2
65	320	3,9	0,1
66	325	3,8	0,2
67	330	3,7	0,1
68	335	3,4	0,1
69	340	5,3	0,2
AMOSTRA COMPOSTA T3-384			
75	375	6,4	0,2
76	380	3,9	0,1
77	385	8,5	0,3
78	390	0,8	0,1

FONTE: O AUTOR (2020).

FIGURA 10 – DETALHE DE PARTE DAS AMOSTRAS NO PROCESSO DE QUEIMA DE MO EM BANHO-MARIA.



FONTE: O AUTOR (2020).

2.3.2 Dispersão e separação das frações do solo

Após a remoção da MO, todas as amostras foram maceradas a fim de destorroar as amostras que estavam muito endurecidas. Na sequência foram transferidas para frascos de 100 mL, onde foi adicionado 50 mL de NaOH 0,2 mol L⁻¹, e levados para agitação por 1 hora (h) e 30 minutos (min).

Posteriormente à agitação, separou-se a fração areia (2-0,05 mm), passando cada amostras em peneira de 0,05 mm de malha. A areia retida na peneira foi lavada e disposta em placas de Petri para secagem natural para análises. O restante da amostra com silte e argila foi armazenado em provetas 1000 mL. O volume das provetas foi completado com água pH 10 (1 g de Na₂CO₃ em 10 L de água). A fração argila foi separada com base na velocidade de sedimentação das partículas definida pela de Stokes (GEE; BAUDER, 1986).

A fração argila foi congelada por 30 dias e após este período, foi seca a frio por liofilização (FIGURA 11). Este procedimento foi adotado, pois a secagem em estufa e posterior moagem em almofariz interfere no tamanho e cristalinidade dos minerais (MELO; WYPYCH, 2009).

FIGURA 11 – AMOSTRAS DA FRAÇÃO ARGILA NO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO PARA PRESERVAR AS CARACTERÍSTICAS DOS MINERAIS.



FONTE: O AUTOR (2020).

2.4 ANÁLISES MINERALÓGICAS

Todas as amostras de areia, silte e argila, com a remoção da matéria orgânica, seguiram para análise da composição mineralógica das fases cristalinas por difração de raios-X (DRX). As amostras da fração areia foram moídas utilizando-se gral e pistilo. As amostras na forma de pó fino foram acondicionadas em porta amostras de inox apropriados para o DRX, modelo *Panalytical X'Pert³ Powder*, dotado de Detector *Xcelerator Scientific* e com fonte de radiação de Cu K α numa amplitude de 3 a 65° 2 θ , operando a 40mA e 40kV. As configurações do amostrador foram: Brekt e o *software* de leitura e tratamento de dados foi o *XRD Data Collection Software* e *High Score Plus (PAN Analytical)*.

2.4.1 Extração de Fe pedogenético por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB)

Para extração dos óxidos de Fe pedogenéticos em todas as amostras utilizou-se o método do DCB (MEHRA, 1960). Para realização do método, pesou-se 2,500 g das frações argila e silte.

Em tubos de centrífuga, adicionou-se 2,500 g de amostra (peso inicial), 40ml de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹, 5ml de bicarbonato de sódio 1,0 mol L⁻¹ e 1g de ditionito de sódio em pó. A mistura foi mantida em banho-maria por 30 minutos a 70°C e, após os 15 minutos iniciais, adicionou-se outra porção de 1g de ditionito de sódio. Durante todo o tempo de extração, agitações periódicas foram feitas, utilizando-se um bastão de vidro para cada amostra, e as soluções preparadas com água deionizada.

Esse processo foi repetido três vezes para garantir a completa remoção dos óxidos de Fe. Após as extrações, a suspensão foi centrifugada e os extratos acondicionados num mesmo frasco para cada amostra, para determinação dos teores de Fe e Al, conforme descrito anteriormente. O volume do extrato foi determinado com base no peso e na densidade da solução.

As amostras desferrificadas de argila e silte foram submetidas a duas lavagens com 80 mL de (NH₄)₂CO₃ 0,5 mol L⁻¹, e uma com 80 mL de água deionizada para eliminar o excesso de sais formados no processo de extração, como a sodalita (Na₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂). Os resíduos lavados foram congelados e posteriormente liofilizados para as análises de DRX, e posterior estudo das

características mineralógicas e cristalográficas da caulinita. A redução de massa foi calculada pela diferença do peso inicial da amostra e peso final, após as extrações DCB.

2.4.2 Tratamentos na fração argila e identificação dos argilominerais do tipo 2:1 secundários

As amostras da fração de argila desferrificadas foram submetidas a tratamentos complementares visando a diferenciação dos argilominerais secundários do tipo 2:1.

Saturação com Mg^{2+}

Utilizou-se subamostras com de 0,5 g de argila previamente desferrificadas, que foram colocadas em tubos de centrífuga de vidro, saturadas com Mg pela adição de 10 mL de $MgCl_2$ 0,5 mol L^{-1} . A solução foi agitada, centrifugada por 10 minutos e o sobrenadante descartado. Esta operação de lavagem com $MgCl_2$ foi realizada três vezes.

Logo após, para eliminar o excesso de $MgCl_2$, o resíduo foi lavado com etanol a 95%, por seis vezes até atingir o teste negativo com $AgNO_3$, ou seja, sem ocorrer a formação de precipitado (solução com cor branca). Para tanto, o teste foi realizado a partir da adição de algumas gotas da solução de $AgNO_3$ no sobrenadante na sequência das lavagens.

O etanol (95%) foi utilizado juntamente com a água deionizada, para auxiliar na floculação das amostras no momento da centrifugação, desta maneira, as lavagens para todas as amostras foram efetuadas como segue:

- 1ª lavagem - 10 mL de água deionizada;
- 2ª lavagem - idem a lavagem anterior;
- 3ª lavagem - 0,5 mL de água deionizada;
- 4ª lavagem - idem a lavagem anterior;
- 5ª lavagem - 4 mL de água deionizada + 4 mL de etanol;
- 6ª lavagem - 3 mL de água deionizada + 5 mL de etanol.

Para a preparação das amostras orientadas, colocou-se a argila, com aspecto de pasta sem excesso de umidade, sobre uma lâmina de vidro com auxílio de outra lâmina de vidro, promovendo a sua orientação (método do esfregaço), formando uma camada fina e regular. Posteriormente, foram analisadas em DRX com uma amplitude de 2 a 20 °2 θ e velocidade de 1°2 θ min⁻¹.

Saturação com Mg²⁺ e etilenoglicol

Após análise por DRX das amostras saturadas com Mg²⁺, 5 mL de etilenoglicol 30% (v/v) diluído em álcool etílico foi adicionado vaporizado à lâmina orientada, estabelecendo o tratamento saturação com Mg²⁺ e solvatação com etilenoglicol (glicolagem). Para a vaporização, as lâminas orientadas e o etilenoglicol, foram colocados dentro do dissecador com a sílica aquecida, formando, assim, uma espécie de câmara de solvatação. Depois de aguardar a secagem da lâmina por 14 h na temperatura de 60°C, novamente as amostras foram analisadas no DRX.

Saturação com K⁺

A saturação com K foi realizada pela adição de 10 mL KCl 1 mol L⁻¹, seguida dos mesmos procedimentos executados na saturação com Mg²⁺. O resíduo foi montado em lâmina de vidro, seguindo procedimento análogo a saturação com Mg²⁺, seguindo para análise no DRX.

Aquecimento da amostra saturada com K⁺

Depois de realizar a difratometria das lâminas saturadas com K⁺, as mesmas foram aquecidas em mufla a 550°C, por um período de 2 h. Logo foram resfriadas em dissecador com sílica, para serem outra vez analisadas por DRX. Todas as amostras com os tratamentos aplicados foram analisadas no DRX

2.5 DETERMINAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS DA CAULINITA NAS FRAÇÕES SILTE E ARGILA TRATADAS COM DCB

O primeiro passo foi passar a posição do pico de determinado conjunto de plano da caulinita para sua equivalente distância interplanar utilizando a lei de Bragg com ajuda do *software Data Viewer*, pertencente ao conjunto de componentes do

DRX. Este software gera automaticamente os valores referentes à posição no $^{\circ}2\theta$, espaçamento interplanar d e microstrain (medida de defeitos estruturais)

Os valores d (posição do pico) foram calculados através da fórmula proposta pela Lei de Bragg:

$$d = \frac{1,5405}{2 * \text{sen } \theta}$$

onde: $\text{sen } \theta$ refere-se ao seno do ângulo na posição $^{\circ}2\theta$ gerado no aparelho.

A dimensão média dos cristais (DMC) da caulinita foi calculada a partir da largura à meia altura (LMA) medida manualmente nos DRX das reflexões (001), (200) e (060), utilizando-se a equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1954, MELO et al., 2001):

$$\text{DMChkl} = (K \times \lambda \times 57,3) / \beta \times \cos \theta$$

DMChkl = DMC na direção perpendicular ao plano hkl (nm);

$K = 0,9$ (constante);

λ = comprimento de onda da radiação utilizada (0,15405 nm);

θ = ângulo de Bragg;

57,3 = fator que transforma o valor de β de graus para radianos;

β = largura à meia altura corrigida ($^{\circ}2\theta$).

Para correção da LMH corrigida do pico de interesse foi utilizado padrão de Si para obter a LMH devido a distorção instrumental.

O índice de assimetria (FIGURA 12a), proposto por Singh e Gilkes (1992), é um método de identificação de interestratificações de camadas de minerais 2:1 na caulinita, onde o cálculo é realizado à meia altura da reflexão (001):

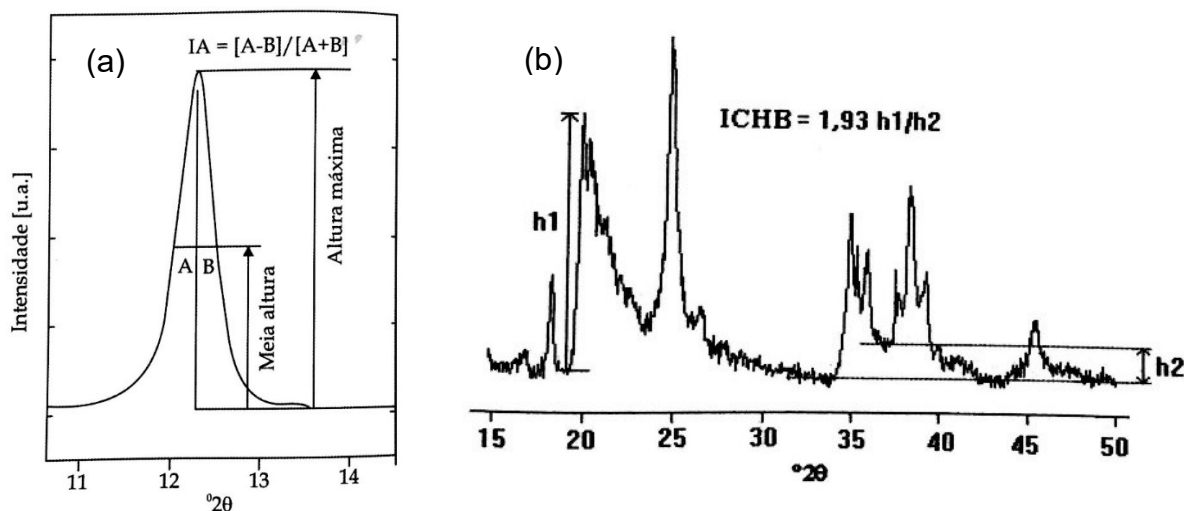
$$\text{IA} = [A-B]/[A+B]$$

O índice de cristalinidade de Hughes & Brown (ICHB) (HUGHES; BROWN, 1979) foi calculado de acordo com a fórmula abaixo.

$$\text{ICHB} = 1,93 \text{ h1/h2}$$

O valor h_1 é obtido pela altura da reflexão (020) da caulinita, enquanto h_2 refere-se à diferença entre a linha de base formada pelos tripletes (entre 0,2685 e 0,2396 nm) e linha de base de todo o difratograma (linha de base real – MELO e WYPYCH, 2009) (FIGURA 12b).

FIGURA 12 – ATRIBUTOS DO DIFRATOGRAMA UTILIZADO PARA O CÁLCULO DO ÍNDICE DE ASSIMETRIA (a) (IA – SINGH, GILKES, 1992) E DO ÍNDICE DE CRISTALINIDADE (b) DE HUGHES E BROWN (ICHB).



FONTE: MELO; WYPYCH (2009).

2.6 ANÁLISES TÉRMICAS DA CAULINITA E GIBBSITA NA FRAÇÃO ARGILA (MÉTODO DO ATG E ATD)

Os teores de Ct e Gb de todas as amostras (várzea e Serra do Mar) de argila desferificada (tratadas com DCB), foram quantificados por análise termogravimétrica (ATG) no equipamento marca *Shimadzu* e modelo DTG-60, simultâneo de ATG-TG APPARATUS.

Para a análise, a massa de 20 mg de cada amostra foi submetida ao aquecimento da temperatura ambiente a 950°C em cadinho de platina, a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e fluxo de gás Nitrogênio (N₂) de 50 mL min⁻¹.

Foram obtidas as concentrações de Ct e Gb, pela redução da massa da amostra como resultado da desidroxilação no ATG, e pela correção para as amostras naturais, descontando a perda de massa com a extração dos óxidos de Fe (por DCB). A temperatura máxima de desidroxilação da Ct e Gb foram determinados pela análise termodiferencial (ATD).

2.7 ANÁLISE TEXTURAL

A análise textural das amostras para quantificar os teores de areia, silte e argila foi realizada pelo método da pipeta, após queima da matéria orgânica (EMBRAPA, 2011).

2.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Foram separadas as amostras T2-294, T3-317, T3-384 e SAP, nas frações silte e argila naturais, para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura *TESCAN VEGA3 LMU* com resolução de 3 nm, com análise química tipo EDS (*Oxford*) e software *AZ Tech (Advanced)*. Essas amostras tiveram maiores picos de Ct nas frações silte, além de picos de argila 2:1 e, portanto, foram submetidas às análises microscópicas para complementar o estudo.

O preparo das amostras foi efetuado com as frações naturais, passadas em peneira 0,02mm. No CME, houve o preparo de amostras colando em fitas dupla face de cobre, coladas ao suporte 10mm para MEV, onde ficaram armazenadas à vácuo por 24h; no dia seguinte, procedeu-se à leitura no EDS. Posteriormente, o material do suporte passou pelo procedimento de metalização com ouro para seguir à análise no microscópio eletrônico de varredura – MEV (Figura 13).

FIGURA 13 – A) ANÁLISE NO MEV-EDS NO CENTRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DA UFPR; B) DETALHE DAS AMOSTRAS COM O RECOBRIMENTO EM OURO PARA MEV.



FONTE: O AUTOR (2020).

2.9 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

2.9.1 Análise dos componentes principais (ACP)

A estatística utilizada para evidenciar os resultados foi a Análise dos Componentes Principais (ACP ou PCA), um tipo de Análise Multivariada, que transforma um conjunto de dados em combinações lineares tornando mais adequada para a interpretação. Esta análise permite comparar valores com diferentes escalas, diminuindo a diferença numérica entre as variáveis, onde a variável do componente principal é a que possui maior influência no processo.

A análise foi realizada para as frações argila e silte, de acordo com os resultados obtidos no DRX e ICP, através do software “R Studio” (RStudio, Boston, MA, EUA), onde o conjunto de dados originais foi transformado através de combinações lineares, gerando a matriz de variância e covariância e por fim, as duas componentes principais da análise.

2.9.2 Análise de agrupamento

A análise estatística de agrupamento também é um tipo de Análise Multivariada, cuja técnica é utilizada para classificar os elementos em grupos de similaridade, onde os elementos que compartilham características semelhantes entre si serão unidos pelo agrupamento. Para realização desta análise, o software “R Studio” foi utilizado.

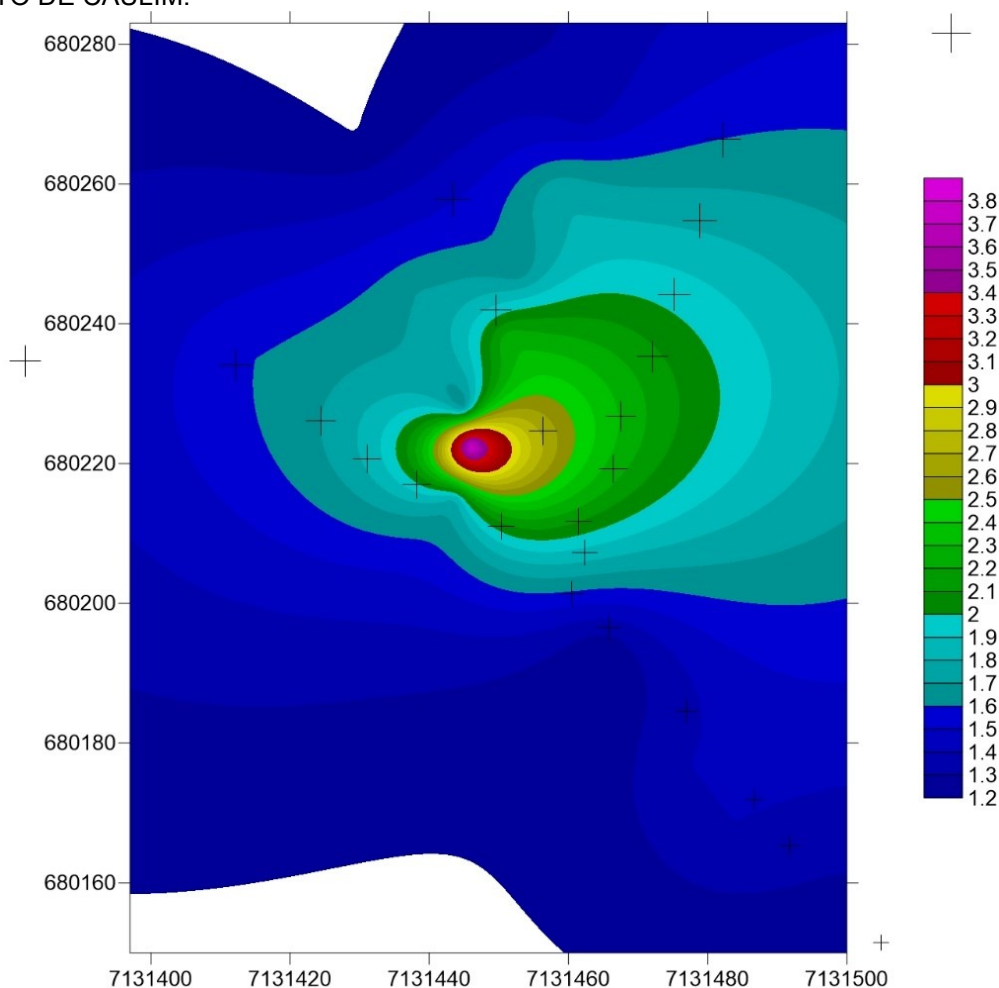
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PROFUNDIDADE E VOLUME DO DEPÓSITO

Por meio da interpolação dos dados obtidos com a coleta de profundidade, foi possível gerar uma imagem contínua com os valores de profundidade da área de coleta dos tubos (FIGURA 14). O ponto em que os depósitos apresentaram maior profundidade está demonstrado na Figura 14 pela região de coloração roxa a vermelha, representando a profundidade de 3 a 4m até a base mais densa do material sedimentar. Com as posições e respectivas profundidade, foi calculado o volume de 38.514,430 m³ em uma área de 21.066,07 m², que poderia armazenar até 7.500 m³ de água nos primeiros 50 cm de profundidade (CIPRIANO-SILVA et al.,

2014). A Tabela completa com os dados obtidos pelo cálculo de volume encontra-se no APÊNDICE 4.

FIGURA 14 – IMAGEM DA INTERPOLAÇÃO DE PROFUNDIDADE DA TURFA, SOBRE O DEPÓSITO DE CAULIM.

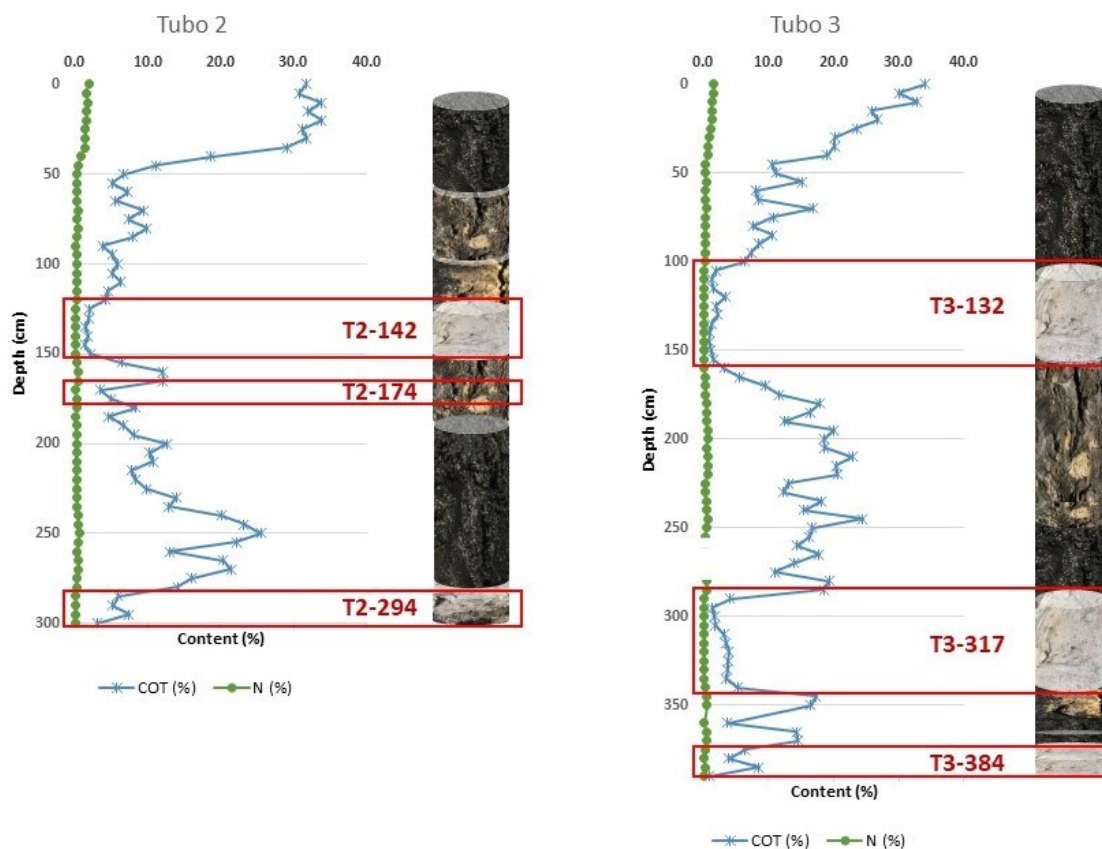


FONTE: O AUTOR (2020).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS TUBOS TESTEMUNHOS

Após a retirada e abertura dos tubos, foi possível observar pela morfologia a variação de cor das amostras coletadas, alternando entre mais escuros e mais claros (FIGURA 15 e 16). As seções mais escuras e mais superficiais não apresentaram plasticidade e pegajosidade, atributo conferido pelos teores de C orgânico superiores a 8%. Já os materiais mais claros são muito plásticos e muito pegajosos, sendo que na base do tubo, em maior profundidade, foi observado a presença comum de grãos de tamanho areia, com coloração esbranquiçada ou translúcida, sugerindo a presença de feldspato ou quartzo.

FIGURA 15 – RESULTADOS DE COT E N NOS PERFIS AMOSTRADOS E SEU ASPECTO DE COLORAÇÃO.



FONTE: O AUTOR (2020).

FIGURA 16 – DIVERSIDADE DE MATERIAIS ENCONTRADOS NOS PERFIS DE COLETA: A) CAULIM BRANCO; B) CAULIM BEGE; C) MATERIAL MINERAL MARROM CLARO COM PRESENÇA DE QUARTZO; D) CAULIM MARROM; E) CAULIM CINZA ESCURO; F) MATÉRIA ORGÂNICA.



FONTE: O AUTOR (2020).

Através da análise de nitrogênio e C orgânico total (COT), estimou-se as regiões de material mineral para análise (C orgânico < 8%) (FIGURA 9), concomitante ao aspecto de coloração, sendo encontradas três seções dos tubos com material caulínico depositado sob a matéria orgânica superficial, fato que nos conduziu à aproximação da hipótese de deposição deste caulim na região. A FIGURA 15 representa a curva de N e COT encontrada nas amostras dos tubos denominados T2 e T3, bem como sua representação quanto ao material em cada fração de profundidade. Cada ponto da curva representa um intervalo de 5 cm de profundidade. Em ambos os testemunhos, é possível observar uma transição clara entre o material mais claro e o mais escuro. É possível que mesmo usando o vibrotestemunhador, ocorra uma pequena deformação do testemunho coletado e que originalmente esse material apresente transição de forma abrupta.

Nos testemunhos coletados na várzea de Tijucas do Sul, a análise granulométrica apresentou grande variação entre as proporções das partículas (TABELA 2), comportamento típico de ambientes de deposição (LIMA et al., 2013). Essas variações da composição granulométrica entre as amostras do mesmo ponto, conjugado com transição clara entre os materiais de coloração mais clara e mais escura, são evidências de descontinuidade, em que os materiais foram depositados como pacotes em diferentes eventos.

Os resultados obtidos pela análise granulométrica demonstraram o incipiente processo de intemperismo dos materiais coletados na Serra do Caulim, com as relações silte/argila superando o valor de 2 (TABELA 2). Na área de várzea, o predomínio de valores baixos dessa relação sugere que, mesmo esse material sendo oriundo das encostas adjacentes, como a Serra do Mar, os processos de intemperismo ocorreram de forma mais intensa.

Todavia, somente com esses resultados não é possível afirmar se o avanço desse processo ocorreu no local original da rocha ou na área em que houve o depósito (área de coleta). Ademais, o processo de transporte e deposição do material pode ter selecionado as partículas mais finas e, assim, camuflar o efeito do intemperismo nos minerais primários.

TABELA 2 – GRANULOMETRIA DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO DA PIPETA PARA AS AMOSTRAS DE SAPROLITO (SAP), DEPÓSITO CAULINITICO DA SERRA DO MAR (CAU) E DOS TESTEMUNHOS DAS VÁRZEAS (T2 E T3).

AMOSTRA	Areia (%)	Argila (%)	Silte (%)	Silte/Argila
SAP	20,6	22,1	57,3	2,60
CAU	30,4	20,8	48,8	2,34
T2-142	8,9	46,0	45,1	0,98
T2-174	6,3	36,4	57,3	1,58
T2-294	12,4	51,5	36,1	0,70
T3-132	10,1	49,4	40,5	0,82
T3-317	28,2	46,5	25,3	0,54
T3-384	4,4	47,2	48,4	1,03

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM

3.3.1 Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria – ATD/ATG

Os resultados obtidos por meio de ATD/ATG (TABELA 3) demonstram o predomínio de caulinita na fração argila das amostras. Os maiores teores de caulinita foram encontrados nas amostras do testemunho 3 (T3-132), com aproximadamente 850 g kg^{-1} , enquanto os menores teores foram observados no saprolito da Serra do Mar (SAP), próximo de 550 g kg^{-1} . Comparando-se as duas amostras, o saprolito possui em torno de 66% (2/3) da caulinita encontrada nas áreas de várzea. A região da Serra do Mar, por ser afetada pelas chuvas orográficas, está submetida ao intenso processo de dessilicação e formação de caulinita (FURIAN et al., 2002), resultando em valores relativamente altos desse mineral.

Considerando somente os teores de caulinita nas amostras das duas áreas, não foi possível inferir sobre a gênese dos minerais na área da várzea, tendo em vista que em condições de hidromorfismo há a remoção dos óxidos de Fe. Conseqüentemente à remoção dos óxidos, pode ter ocorrido a concentração residual da caulinita, resultando nos maiores valores observados nos testemunhos (T2 e T3 – TABELA 3). Ademais, os menores teores de caulinita no SAP podem estar associados aos maiores teores de quartzo na fração argila, observados pelo pico em $3,44 \text{ nm}$ ($26,6^\circ 2\theta$ – FIGURA 17). A presença de quartzo na fração argila é comum para rochas ácidas, como granitos e arenitos (MELO et al., 2020). Quando na fração argila, o quartzo possui elevada solubilidade, aumentando os teores de Si

em solução, o que pode retardar o processo de dessilicação no saprolito. Além disso, parte da sílica removida do SAP pode ser concentrada na área adjacente e formar caulinita, como ocorre no depósito caulínítico (CAU) da Serra do Mar (SINGER, 1966).

Ainda segundo Furian et al. (2002), as condições ambientais da Serra do Mar podem resultar na formação de quantidades significativas de Gibbsita. Porém, os resultados obtidos com ATD/TG revelaram a ausência deste mineral nas amostras da Serra do Mar, à presença de quartzo na fração argila, conforme discutido previamente. Na várzea de Tijucas do Sul (T2 e T3), a Gibbsita ocorre em pequenas quantidades, com no máximo 127 g kg^{-1} (TABELA 3). Parte da Gibbsita encontrada na várzea de Tijucas pode ser resultado do processo de dessilicação após a deposição de sedimentos, no clima mais úmido das condições atuais (CHIAPINI et al., 2018), assim como uma parte da caulinita encontrada nessas áreas.

A temperatura de desidroxilação possui uma forte e positiva correlação com o tamanho e o grau de cristalinidade dos minerais (MELO et al., 2001). As temperaturas em que ocorreu o pico de desidroxilação da caulinita foram maiores para as amostras da Serra do Mar (TABELA 3), sugerindo cristais maiores desse mineral, o que pode estar relacionado ao ambiente com menor interferência de outros componentes, como o material orgânico.

TABELA 3 – TEORES E TEMPERATURAS DE DESIDROXILAÇÃO ($^{\circ}\text{C}$) DA CAULINITA (Ct) E GIBBSITA (Gb).

AMOSTRA	Gb(gkg⁻¹)	Desidroxilação (T $^{\circ}\text{C}$)	Ct (gkg⁻¹)	Desidroxilação (T $^{\circ}\text{C}$)
SAP	0,0	-	549	501
CAU	0,0	-	676	500
T2-142	78	250	764	492
T2-174	48	248	504	477
T2-294	91	252	731	492
T3-132	127	253	845	484
T3-317	112	255	799	487
T3-384	76	249	814	493

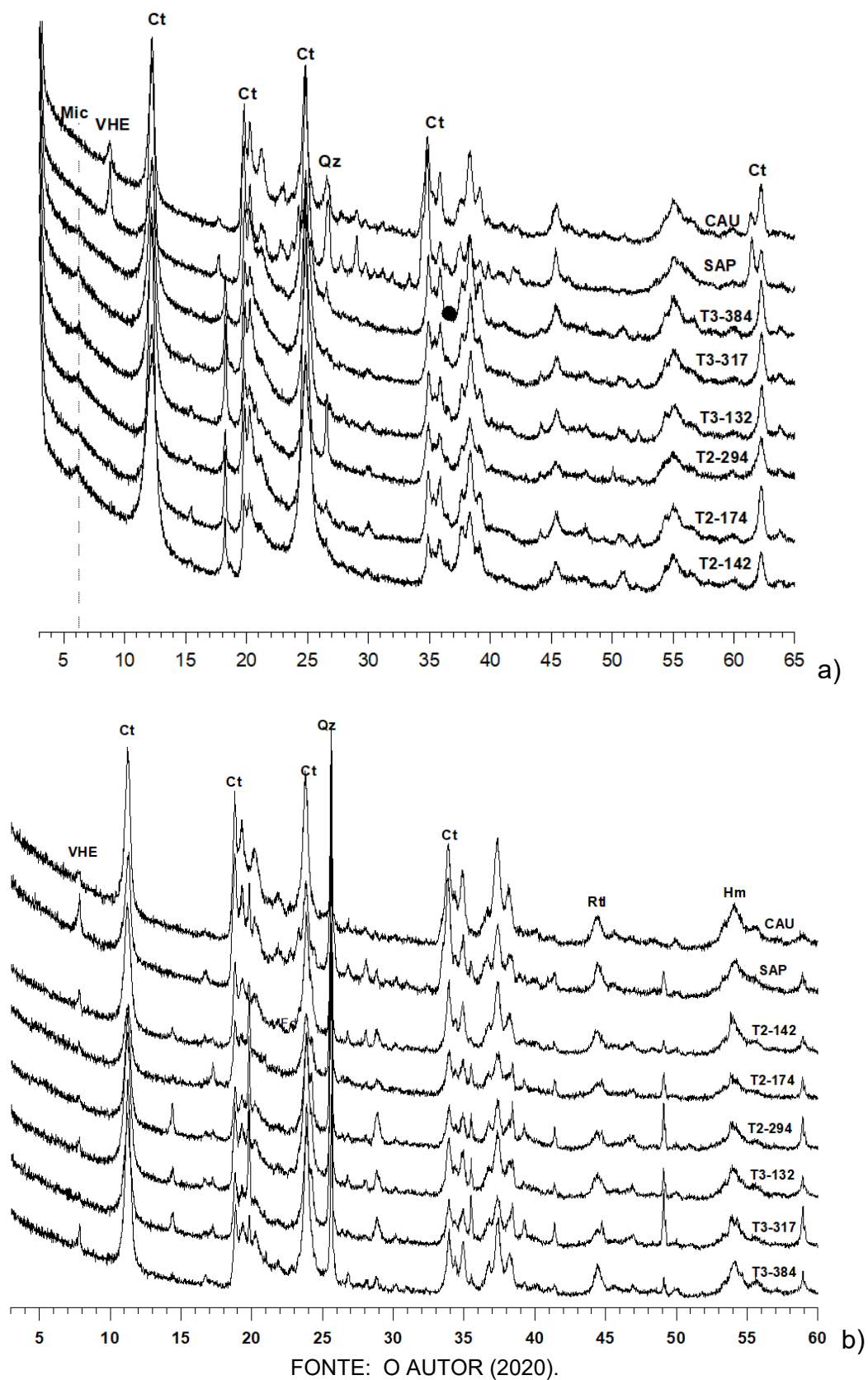
3.3.2 Difração de Raios-X

A difração de raios-X realizada nas frações silte e argila evidenciaram o predomínio de caulinita em todas as amostras na fração argila (FIGURA 17-a). Nas

amostras da fração silte verificou-se o predomínio de quartzo, porém, com participação significativa de caulinita (FIGURA 17-b). De modo oposto, na fração argila observou-se o predomínio de caulinita, com presença de quartzo, identificado no pico de 3,44 nm. Os picos de gibbsita nos padrões de DRX dos testemunhos apresentaram-se coerentes com os dados da análise térmica (TABELA 3). Nos difratogramas das amostras da Serra do Mar não foi observada a presença de gibbsita. O pico em 1,0 nm demonstra presença significativa de mica nas amostras da Serra do Mar (FIGURA 17). A mica também foi observada em todas as amostras da fração silte, tanto na Serra do Mar como nas amostras dos testemunhos.

Os picos de minerais 2:1 secundários em 1,4 nm não foram deslocados com os tratamentos químicos (APÊNDICE 8). Trata-se, então, de 2:1 com ilhas de .hidróxi-Al entre camadas, pois sob saturação com K e aquecimento a 550 °C as ilhas foram destruídas e houve o colapso da estrutura para 1,0 nm, o que descarta a presença de clorita. A formação de ilhas de Al-hidroxi entre as camadas de minerais 2:1 secundários é favorecida por condições de maior acidez do solo (MELO et al, 2009), conferindo maior estabilidade destes minerais nos processos de intemperismo, e nessas condições, minerais 2:1, 1:1 e 0:1 podem coexistir na mesma amostra, formando os minerais interestratificados, tal como EHE-caulinita ou VHE-caulinita (APÊNDICE 8). A similaridade entre as amostras quanto à natureza dos minerais 2:1 não favoreceu estudo da gênese dos pacotes de sedimentos da área de várzea.

FIGURA 17 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AMOSTRAS NÃO ORIENTADAS, APÓS A EXTRAÇÃO DE Fe POR DCB: A) FRAÇÃO ARGILA; B) FRAÇÃO SILTE.



3.3.3 Análise de microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) das amostras da fração silte

Para análise em MEV-EDS, foram selecionadas as amostras do saprolito (SAP), da camada intermediária de caulim do testemunho 2 e das duas camadas de caulim encontradas em maior profundidade no testemunho 3. Preconizou-se as análises na fração silte, para investigar a procedência da caulinita identificadas no DRX.

Em praticamente toda a área das imagens de MEV é possível observar cristais com crescimento planar, comum de minerais filossilicatos (FIGURA 18). Algumas estruturas possuem maiores aberturas entre as camadas, o que facilita a movimentação de água pelo material. Pelos resultados das microanálises por EDS (TABELA 4), observa-se que a relação Si/Al para a maioria das sondagens fica na faixa de 1,0 a 1,2, proporção comum de argilominerais do tipo 1:1. Os valores de K foram superiores nas amostras do Saprolito, mas também foram encontrados valores similares em alguns pontos das amostras do testemunho 3. As imagens associadas aos valores obtidos por EDS sugerem que as estruturas observadas são pseudomorfos, onde a caulinita utiliza da estrutura das micas e forma o empilhamento dos cristais por diagênese, ocorrendo simultaneamente a remoção de K (MUGGLER, 1998; KÄMPF et al., 2009; EKOSSE, 2010; GALAN; FERREL, 2013).

A presença de Ct pseudomorfa de mica na fração silte de todas as amostras analisadas dificulta a definição da gênese dos pacotes sedimentares da várzea. As três premissas de gênese admitem a presença de Ct pseudomorfa de mica tanto na Serra do Mar quanto na várzea: i) a Ct pseudomorfa foi formada na Serra do Mar e transportada para a várzea. Nessa situação as condições de pedobioturbações não foram intensas ao ponto de quebrar os pseudomorfos e levar as partículas de Ct para a fração argila; ii) a caulinita pseudomorfa de mica na área de várzea é autóctone, formada diretamente do intemperismo de mica transportada até a área de várzea; iii) situação mista, onde parte da caulinita pseudomorfa foi transportada e parte foi formada in situ na várzea pelo intemperismo da mica.

Nesse sentido de fragmentação dos pseudomorfos em função do transporte, pode-se inferir que as estruturas apresentadas na FIGURA 18, principalmente no testemunho 3, não foram transportadas da parte mais alta da Serra do Mar. A espessura do pseudomorfo em destaque na amostra T3-384 possui

aproximadamente 30 μm (empilhamento de partículas de caulinita na direção basal) e a partícula em destaque no SAP possui cerca de metade dessa espessura. Como no processo de transporte tem-se apenas a possibilidade de quebra dos pseudomorfos, pode-se inferir que a caulinita com essa morfologia na fração silte do testemunho 3 foi formada in situ pelo intemperismo da mica transportada. Já no testemunho 2 existe melhor compatibilidade de espessura da caulinita pseudomorfa em relação ao SAP.

Os resultados obtidos pela análise microquímica (EDS) dos cristais de caulinita na fração silte também permitem inferir sobre sua gênese nas áreas de várzea (TABELA 4). Os maiores valores de K estão relacionados ao K residual na mica, sendo um forte indicativo da presença de camadas residuais de mica nas partículas de caulinita pseudomorfas. O maior teor de K na amostra SAP não pode ser considerado como resultado conclusivo, pois o K dessas amostras pode sofrer remoção durante o processo de transporte e deposição da caulinita na várzea. Já a diferença no teor de Fe entre o SAP e os testemunhos reforçam que a caulinita no silte da área de várzea foi formada in situ pelo intemperismo da mica. O maior teor de Fe na caulinita da fração silte da várzea também é uma evidência da formação in situ desse mineral na várzea. Possivelmente, houve maior contribuição de partículas de biotita na formação da caulinita do tamanho silte na várzea. Caso houvesse o transporte de silte das posições mais altas, o teor de Fe da caulinita deveria ser menor, de forma similar ao observado para o K , e não maior nas amostras da várzea.

De forma consolidada, com os dados de microscopia, é possível inferir que a caulinita do tamanho silte nos solos de várzeas foram formadas in situ pela diagênese de partículas de mica (participação de biotita). Possivelmente, essas partículas de mica do tamanho silte foram transportadas e depositadas nas várzeas. A análise complementar da caulinita do tamanho silte da amostra CAU será fundamental para certificar essas conclusões. Todas essas discussões foram pautadas na amostra SAP, contudo, a análise por MEV-EDS da amostra CAU apresentou similaridade com as amostras da várzea. Esse comportamento é indicativo de uma gênese diferenciada nas caulinitas do tamanho silte da Serra do Mar (saprolito e caulim) e que o transporte para as várzeas foi feito diretamente a partir das áreas de caulim.

FIGURA 18 – MICROGRAFIAS DAS FRAÇÕES SILTE E OS PSEUDOMORFOS EM: A) SAP; B) T2-294; C) T3-317 E D) T3-384. AS SETAS EM VERMELHO INDICAM AS TRANSFORMAÇÕES DE MUSCOVITA EM CAULINITA. FONTE: O AUTOR (2020).

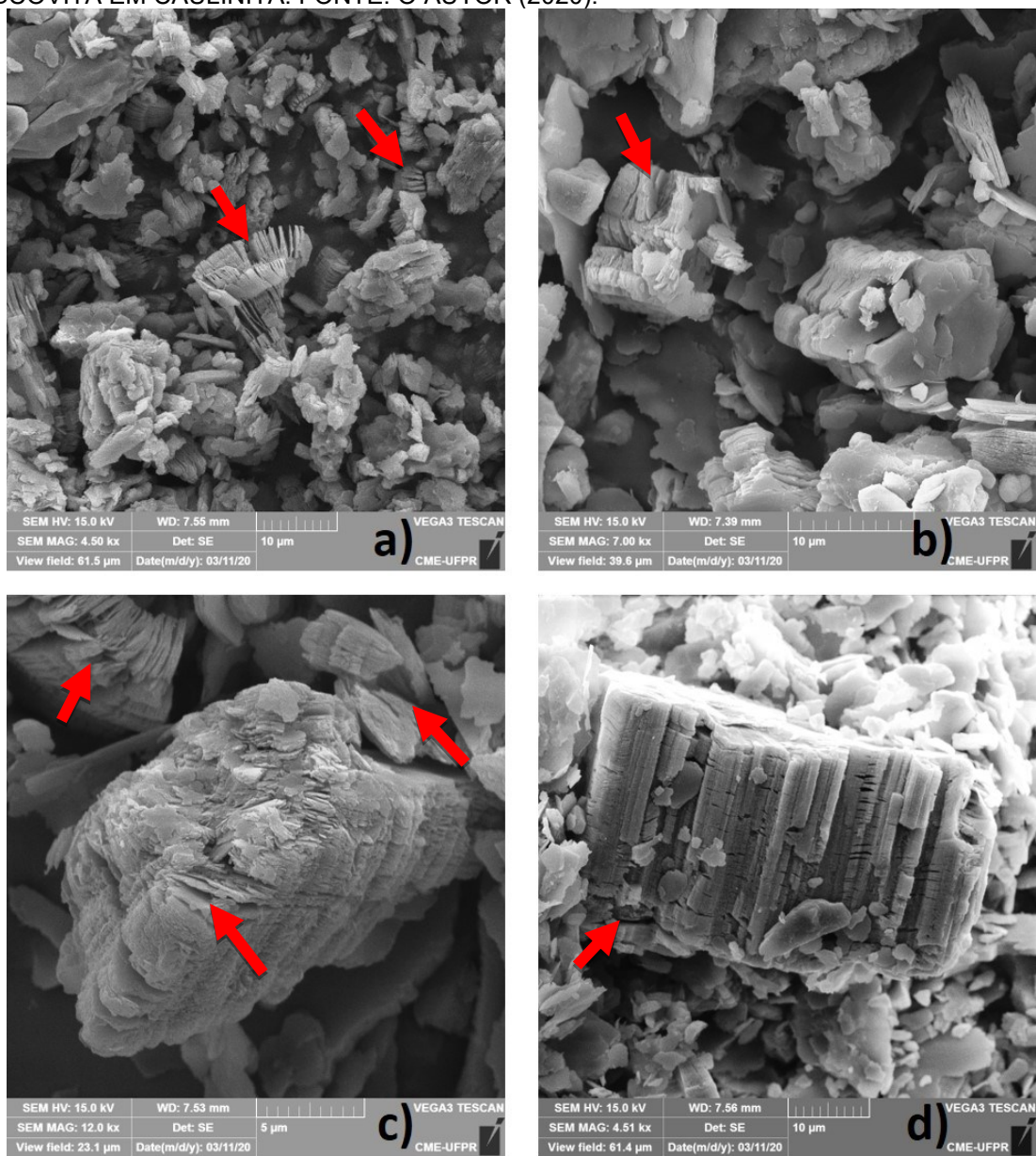


TABELA 4 – TEORES SEMI-QUANTITATIVOS DOS ELEMENTOS OBTIDOS VIA ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	SI/Al
SAP	47.95	0.11	0.33	16.32	23.8	3.57	-	0.14	1.48	0	1.46
	48.74	0.04	0.53	11.23	17.72	3.36	0.03	8.6	1.83	0.1	1.58
	44.66	0.13	0.23	14.57	21.8	3.38	0.05	4.45	1.96	0	1.50
	47.93	0.12	0.29	13.21	19.53	2.82	0.05	5.99	1.67	0.13	1.48
	48.66	0.1	0.25	9.22	31.2	2.13	0.03	-	0.79	0.01	3.38
T2-294	46.85	0.13	0.15	14.82	18.37	1	0	1.31	3.58	0.01	1.24
	47.53	0.14	0.14	15.01	17.99	1.14	0	1.25	3.23	0	1.20
T3-317	51.29	0.2	0	16.21	15.94	0.69	0.12	1.03	2.88	0	0.98
	52.22	0.15	0.15	19.47	22.92	1.37	0.07	1.27	2.07	0	1.18
	51.88	-	-	13.71	25.53	0.91	-	1.05	1.79	0	1.86
	51.13	0.18	0.19	19.73	23.57	0.68	-	1.06	3.12	0	1.19
	50	0.2	-	17.81	21.86	2.56	-	1.09	2.59	0.1	1.23
	49.55	0.24	0.11	18.2	19.92	0.68	0.1	1.36	2.61	0	1.09
	47.97	0.17	0.13	15.61	14.73	0.72	0.17	1.28	3.69	0	0.94
	50.64	0.15	0.18	17.65	21.85	0.79	0.04	1.33	2.49	0	1.24
	46.88	0.18	0.52	17.37	22.13	2.99	0	1.09	4.03	0	1.27
T3-384	52.26	0.07	0.15	18.15	18.99	0.83	0	0.7	1.62	0.01	1.05
	46.06	0.06	0.2	18.6	19.47	1.54	0	2.92	3.86	0	1.05
	45.07	0.13	0.14	19.73	20.75	2.64	0	1.29	2.47	0	1.05
	45.69	0.12	0.13	12.11	12.24	0.96	0	22.55	2.21	0.03	1.01
	47.17	0.13	0.09	16.54	12.72	1.04	0.29	-	3.2	0	0.77
	51.57	0.21	0.14	17.28	18.57	1.08	0	2.43	2.18	0.04	1.07
	49.59	0.12	0.18	19.91	21.38	1.18	0	0.48	1.45	0	1.07
	50.6	0.15	0.13	19.35	21.15	1.17	0	0.53	1.59	0.12	1.09
	49.24	0.14	0.51	18.23	20.3	2.94	0.11	0.55	2.53	0	1.11
	50.58	0.05	0.3	19.31	20.43	1.07	0.05	0.58	1.46	0	1.06

3.4 ATRIBUTOS CRISTALOGRÁFICOS DA CAULINITA

Com exceção da fração argila do Saprolito da Serra do Mar, as amostras que apresentaram maiores valores para o índice de cristalinidade de Hughes & Brown (ICHB), tiveram os menores valores calculados para o Índice de Assimetria (IA) do plano (001) da caulinita (TABELA 5). Existe relação direta entre IA e interstratificação com camadas 2:1 na caulinita (TESTONI et al., 2019). Um dos fatores que reduz a cristalinidade da caulinita é a intensidade dessas interstratificações (APARICIO; GALAN, 1999). Os valores do ICHB das amostras do testemunho 3 (T3) foram similares aqueles observados para as amostras da Serra do Mar, enquanto as amostras do testemunho 2 (T2), apresentaram valores menores. A caulinita do SAP apresenta mais interstratificações com minerais 2:1 (IA = 0.213) do que a caulinita do CAU (IA = 0,075). Esse comportamento indica que a gênese da caulinita da fração argila no saprolito e na mina de caulim na Serra do Mar pode ser parcialmente diferente. Com a intensa presença de caulinita pseudomorfa na fração silte no SAP (FIGURA 19) pode-se inferir que a caulinita na fração argila do SAP também tenha sido parte formada por diagênese de partículas de mica. Esse processo conserva camadas de mica na estrutura da caulinita. Já para caulinita das minas de caulim da Serra do Mar (CAU), é mais aceita sua formação e concentração a partir da neogênese de veios de feldspatos potássicos presentes no migmatitos (OLIVEIRA et al., 2007), o que reduz o IA do mineral.

Os maiores valores de *microstrain* (medida de deformação estrutural) para o plano (060) da caulinita, podem estar associados ao aumento da substituição isomórfica do Al^{3+} pelo Fe^{3+} na lâmina octaedral (PRANDEL et al., 2017). No presente trabalho, os maiores valores foram observados para as amostras do testemunho 2 e, no caso do T2-174, chegaram a 0,52 (TABELA 5). Na fração argila, a entrada de Fe na lâmina octaédrica (aumento do microstrain) foi evidenciada pelo aumento da dimensão da cela unitária (R^2 entre microstrain (200) e $d(200) = 0,61$) (FIGURA 19). O Fe^{3+} possui raio iônico maior que o Al^{3+} e a substituição isomórfica desses elementos na lâmina octaédrica promove aumento do tamanho da cela unitária da caulinita (AWAD et al., 2018). Apesar do aumento das dimensões da cela unitária no plano x e y (dimensões a e b da cela unitária), a entrada de Fe^{3+} na lâmina octaédrica promoveu uma redução da espessura da caulinita, apresentando relação negativa entre microstrain (002) e $d(002)$ (FIGURA 19). A repulsão entre os

cátions trivalentes de duas posições octaédricas consecutivas promove distensão e encurtamento da aresta compartilhada na lâmina octaédrica, e como resultado tem-se um corrugamento e redução da espessura dessa lâmina na caulinita (MELO; WIPYCH, 2009).

Considerando o diâmetro médio do cristal (DMC), as amostras de argila apresentaram valores superiores aos dos cristais da fração silte (TABELA 6). Isso indica que para as partículas de caulinita atingirem o tamanho silte foi necessária uma aglomeração de partículas, na forma de estrutura pseudomorfa de mica ou agregados cimentados e estáveis (MELO et al., 2001). As relações entre os diâmetros dos cristais nos três eixos dimensionais demonstram o crescimento preferencial nos planos a e b em aproximadamente duas vezes o crescimento na dimensão c. Esse padrão é típico de minerais filossilicatados (MELO; WYPYCH, 2009), e foram observados tanto nos cristais da fração silte quanto da fração argila. Considerando este atributo isolado, não há como diferenciar a caulinita das diferentes amostras coletadas.

3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para a melhor elucidação dos processos envolvidos da variabilidade dos atributos da caulinita, foram realizadas as análises por componentes principais (ACP) para as amostras isoladas da fração silte, isoladas da fração argila e para o conjunto das amostras das frações silte e argila (FIGURA 20). Na ACP para os atributos da fração argila, observa-se que o primeiro eixo opõe os teores de Gibbsita e ao ICHB da caulinita, indicando que o processo de intemperismo é o principal responsável para variabilidade desses dados, contabilizando 40,9% de toda variação (FIGURA 20-a). Já o eixo fatorial 2 explica 23,84% da variação dos dados, opondo o IA da caulinita ao DMC do plano (001). Na FIGURA 20-b são representados a contribuição das amostras para os eixos fatoriais, demonstrando que as amostras da Serra do Caulim (SAP e CAU) se posicionam no mesmo lado que o ICHB. Esse comportamento está relacionado ao menor grau de intemperismo do material coletado na Serra do Caulim.

TABELA 5 – ATRIBUTOS CRISTALOGRÁFICOS DA CAULINITA: ESPAÇAMENTO INTERPLANAR (D), MICROSTRAIN, ÍNDICE DE CRISTALINIDADE DE HUGHES AND BROWN (ICHB) E ÍNDICE DE ASSIMETRIA DO PICO (001) (IA).

	Silte			Argila			
	Plano	d (nm)	Microstrain	d (nm)	Microstrain	ICHB	IA(001)
CAU	(001)	0,722	2,81	0,721	2,19	13,7	0,075
	(020)	0,447	0,72	0,447	0,81		
	(002)	0,358	2,17	0,358	1,52		
	(200)	0,250	1,27	0,250	0,83		
	(060)	0,149	0,34	0,149	0,33		
SAP	(001)	0,720	3,80	0,717	2,33	12,2	0,213
	(020)	0,448	0,83	0,447	0,85		
	(002)	0,359	1,23	0,358	2,27		
	(200)	0,250	1,38	0,249	0,12		
	(060)	0,149	0,35	0,149	0,35		
T2-142	(001)	0,721	3,74	0,721	2,84	13,5	0,059
	(020)	0,447	0,58	0,447	0,62		
	(002)	0,358	2,20	0,357	1,80		
	(200)	0,250	1,35	0,249	1,02		
	(060)	0,149	0,37	0,149	0,42		
T2-174	(001)	0,722	3,24	0,719	2,78	8,4	0,129
	(020)	0,486	0,50	0,484	0,78		
	(002)	0,358	1,25	0,358	2,65		
	(200)	0,250	1,44	0,250	1,50		
	(060)	0,149	0,63	0,149	0,52		
T2-294	(001)	0,724	3,66	0,721	2,32	9,5	0,101
	(020)	0,486	0,51	0,484	0,41		
	(002)	0,358	1,53	0,357	1,20		
	(200)	0,250	1,48	0,250	1,33		
	(060)	0,149	0,21	0,149	0,47		
T3-132	(001)	0,720	3,68	0,721	2,88	11,3	0,100
	(020)	0,446	1,88	0,447	0,73		
	(002)	0,357	2,21	0,357	1,80		
	(200)	0,250	1,15	0,250	1,32		
	(060)	0,149	0,40	0,149	0,40		
T3-317	(001)	0,720	3,56	0,722	2,90	13,2	0,075
	(020)	0,447	2,16	0,485	0,30		
	(002)	0,358	2,17	0,357	2,02		
	(200)	0,250	1,30	0,249	1,23		
	(060)	0,149	0,39	0,149	0,44		
T3-384	(001)	0,720	3,32	0,719	2,30	12,8	0,055
	(020)	0,447	0,61	0,447	0,71		
	(002)	0,357	1,94		1,19		
	(200)	0,250	1,15	0,249	0,75		
	(060)						

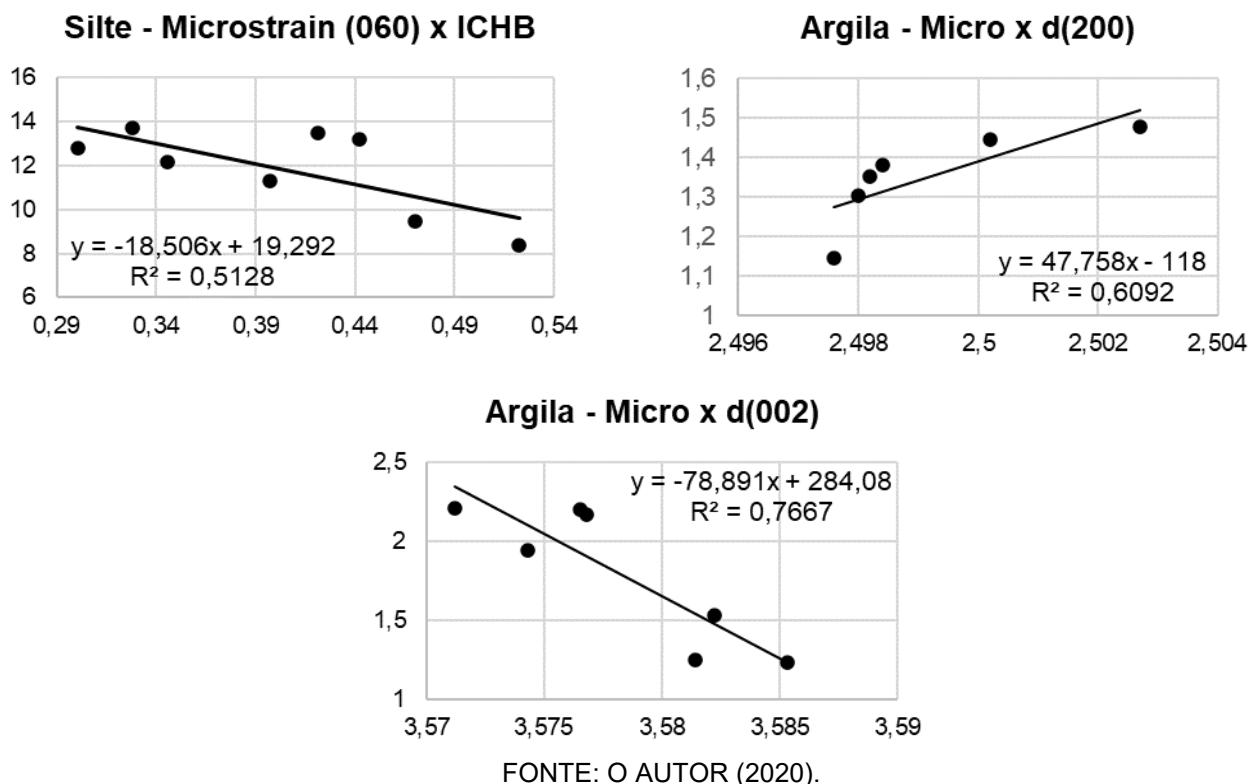
TABELA 6 – PLANOS, DIÂMETRO MÉDIO DO CRISTAL (DMC), NÚMERO DE PLANOS E RELAÇÕES DE DIMENSÃO ENTRE OS PLANOS DOS CRISTAIS DE CAULINITA PARA AS FRAÇÕES SILTE E ARGILA.

Amostra	plano	Silte					Argila				
		DMC (nm)	nº planos	a/c ¹	b/c ²	a/b ³	DMC (nm)	nº planos	a/c	b/c	a/b
CAU	(001)	9,5	13	1,8	1,8	1,0	11,0	15	1,1	1,6	0,7
	(200)	17,0	68				12,5	50			
	(060)	16,9	113				17,6	118			
SAP	(001)	6,1	9	1,9	2,1	0,9	10,0	14	1,3	1,8	0,7
	(200)	11,5	46				12,7	51			
	(060)	12,8	86				18,2	122			
T2-142	(001)	6,1	9	2,0	2,9	0,7	8,2	11	2,0	1,8	1,2
	(200)	12,5	50				16,8	67			
	(060)	17,8	120				14,5	97			
T2-174	(001)	6,9	9	2,2	1,7	1,3	7,8	11	1,8	1,8	1,0
	(200)	15,2	61				13,7	55			
	(060)	11,4	77				13,9	93			
T2-294	(001)	7,5	10	1,6	2,4	0,7	9,3	13	2,1	1,8	1,2
	(200)	12,0	48				19,8	79			
	(060)	17,8	120				16,9	113			
T3-132	(001)	6,0	8	1,9	2,7	0,7	9,0	13	1,6	2,0	0,8
	(200)	11,5	46				14,4	58			
	(060)	16,0	107				17,9	120			
T3-317	(001)	6,4	9	1,8	2,6	0,7	9,3	13	1,7	1,8	1,0
	(200)	11,5	46				16,1	65			
	(060)	16,9	113				16,9	114			
T3-384	(001)	7,7	11	2,1	2,3	0,9	13,1	18	1,3	1,4	1,0
	(200)	16,0	64				17,2	69			
	(060)	17,8	120				17,9	120			

^{1, 2, 3} As relações foram calculadas a partir do diâmetro médio do cristal (DMC) para os planos (200) - dimensão a; plano (060) - dimensão b; e plano (001) - dimensão c. O nº de planos foi calculado pela divisão do DMC pela distância entre planos (d – Tabela 4).

O primeiro eixo fatorial ACP para a fração silte das amostras contempla 50,4% da variabilidade total dos dados e opõe o ICHB aos teores de Al, Fe, IA da caulinita e *microstrain* no plano (060) da caulinita (FIGURA 20-c), enquanto o segundo eixo fatorial contempla 18,8% da variabilidade dos dados e opõe o ICHB e os teores de Fe, Al e o IA da caulinita. A projeção das amostras no plano fatorial reforça os processos discutidos para a fração argila. A oposição do ICHB em relação ao Al, Fe e IA no eixo 2 sugere que além do processo de intemperismo representado do eixo 1, ocorre o aumento de Fe no mineral, resultado da substituição isomórfica do Al³⁺ pelo Fe³⁺, refletindo também nos valores de *microstrain* para o plano (060).

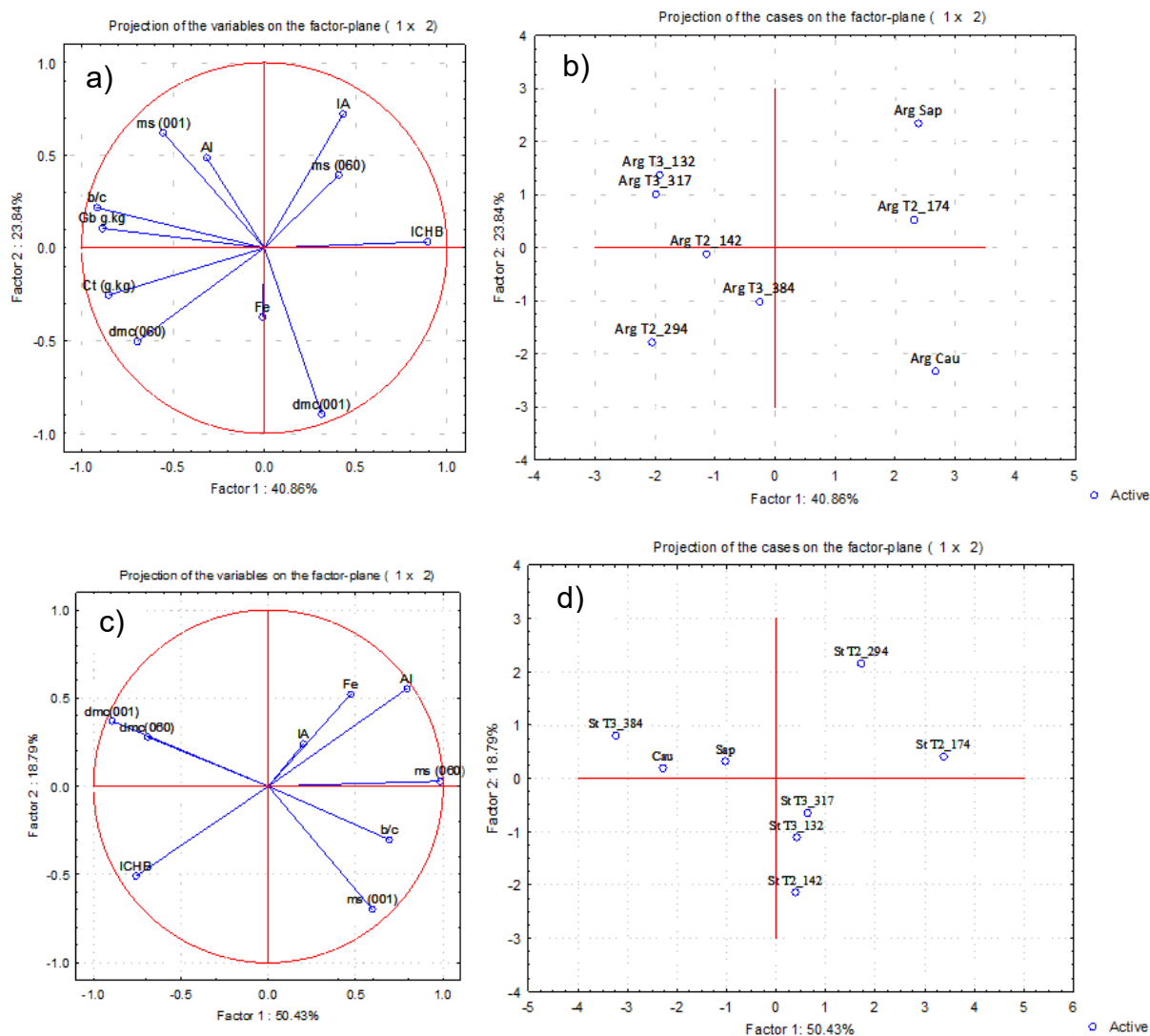
FIGURA 19 – RELAÇÕES ENTRE OS ATRIBUTOS CRISTALOGRÁFICOS DA CAULINITA.



Como forma de comparação entre as amostras e estabelecer as similaridades entre elas, foi realizada a análise de agrupamento (PRANDEL, 2017). Nos resultados dessa análise foi observado que as amostras da Serra do Mar possuem grande similaridade, diferenciando-se das demais em maior nível (FIGURA 21). Porém, as amostras da Serra do Mar são mais similares à amostra mais profunda do testemunho 3 (T3-387). Esta similaridade pode ser resultado da menor influência dos processos pedogenéticos (e material orgânico), ou pode representar a maior similaridade com o material de origem, uma vez que essa camada está mais próxima da base da bacia e da rocha.

Para a fração argila, as amostras da Serra do Mar se distanciaram entre si, ficando mais próximas de outras amostras da área de várzea (FIGURA 21-a). Estes resultados sugerem que mesmo uma parte da caulinita presente nos depósitos são herdadas do intemperismo *in situ* do material origem (CHEN, 1997). Esse material após passar pelos processos de erosão, transporte e depósito nas áreas de várzea de Tijucas do Sul, sofre outros processos de intemperismo, mas preservando ainda características da sua origem.

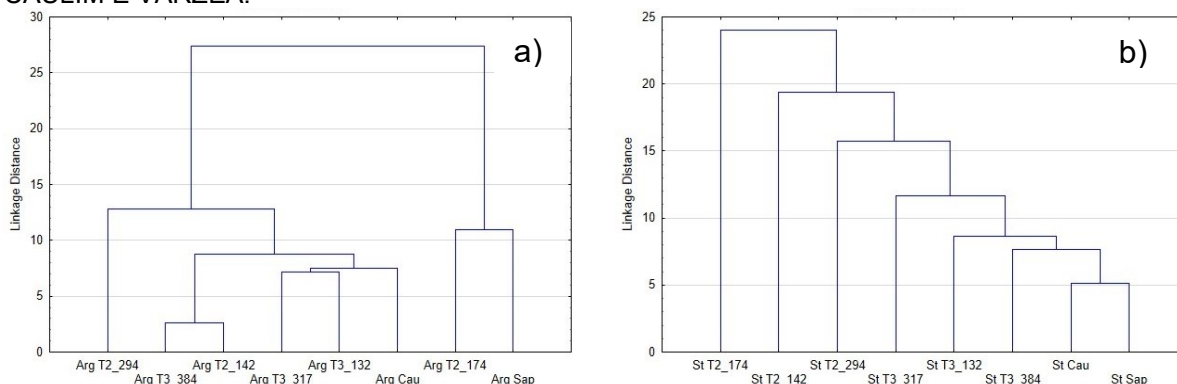
FIGURA 20 – ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS DA FRAÇÃO ARGILA (A, B) E DA FRAÇÃO SILTE (C, D).



FONTE: O AUTOR (2020).

IA= Índice de assimetria; ms (001)= microstrain (001); ms (060) microstrain (060); ICHB= Índice de cristalinidade de Hughes & Brown; dmc (001)= diâmetro médio do cristal (001); dmc (060)= diâmetro médio do cristal (060); b/c= relação b/c; Fe= ferro; Al= alumínio; Ct= caulinita; Gb= gibsita; Arg= argila; St= silte.

FIGURA 21 – ANÁLISE DE AGRUPAMENTO DAS AMOSTRAS DE SAPROLITO, SERRA DO CAULIM E VÁRZEA.



FONTE: O AUTOR (2020).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o material caulínítico encontrado nas várzeas de Tijucas do Sul (PR) é resultado dos processos de intemperismo na própria várzea, evidenciados pelos grandes pseudomorfos encontrados, maiores inclusive que os observados na Serra do Mar. A maior parte dos minerais de caulinita presentes nesse depósito foram formadas pelo intemperismo químico das rochas do embasamento cristalino, entre elas granitos, gnaisses e migmatitos. Entretanto, parte delas poderiam ser formadas na região da Serra do Mar e então transportadas para a parte mais baixa da paisagem por processos geomorfológicos de aplainamento da paisagem. Alternado a esses processos geomorfológicos, também ocorreram processos pedológicos de paludização, resultando nas camadas com elevado teor de C orgânico.

A participação da matéria orgânica na acidificação do solo e formação de caulinita pode ser considerada pequena, sem expressão suficiente para formar os depósitos encontrados no Primeiro Planalto Paranaense, especificamente no Planalto do Alto Iguaçu, sobretudo em áreas bem drenadas. Todavia a elucidação dos eventos geoquímicos e geomorfológicos, em ordem cronológica e hierárquica, são de grande importância para estabelecer o modelo da gênese dos depósitos caulíníticos. Neste trabalho, algumas características de ordem geoquímica foram abordadas de forma a refutar algumas teorias estabelecidas anteriormente.

Algumas informações que auxiliariam na elaboração desse modelo genético podem ser obtidas por meio da datação dos grãos de quartzo/feldspato por luminescência opticamente induzida (LOE), da matéria orgânica por C_{14} , além da caracterização da vegetação e condições ambientais por meio de análise fitolítica, palinológica e por isótopos. Algumas dessas análises encontram-se em desenvolvimento, e espera-se que em breve seja elaborado um modelo para a gênese dos solos do Planalto do Alto Iguaçu com maior detalhamento.

5. REFERÊNCIAS

ALVARES, C.A.; STAPE, J.L.; SENTELHAS, P.C.; GONÇALVES, L.M.; SPAVOREK, G. **Köppen's climate classification map for Brazil**. 22, 6, 711-728. Meteorologische Zeitschrift. 2014. Doi:10.1127/0941-2948/2013/0507.

APARICIO, P., GALÁN, E. **Mineralogical Interference on Kaolinite Crystallinity Index Measurements**. Clays Clay Miner. 47, 12–27. 1999. Doi: 10.1346/CCMN.1999.0470102.

AWAD, M.E.; LÓPEZ-GALINDO, A.; SÁNCHEZ-ESPEJO, R.; SAINZ-DÍAZ, C.I.; EL-RAHMANY, M.M.; VISERAS, C. **Crystallite size as a function of kaolinite structural order-disorder and kaolin chemical variability: Sedimentological implication**, Applied Clay Science, 162, 261-267, 2018. Doi: 10.1016/j.clay.2018.06.027.

BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W.; SCHULZE, D. Iron oxides. *In*: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison, Soil Science Society of America, 2002. p.323-366. (Book Series, 7).

BIONDI, J.C.; SANTOS, E.R. **Depósito de caulim de Tijucas do Sul (Mina Fazendinha, Tijucas do Sul – PR)**. Revista Brasileira de Geociências, 2004. p.243-252.

CAMPOS, A.P.; MONTEIRO, C.C.; SILVA, J.P.A.; SILVA, R.D. Caulim. *In*: BRASIL, DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral Brasileiro 2018**. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/caulim_sm_2018>. Acesso em 09 mar 2020.

CIPRIANO-SILVA, R.; VALLADARES, G.D., PEREIRA, M.G., ANJOS, L.H. **Caracterização de Organossolos em ambientes de várzea do nordeste do**

Brasil. Revista Brasileira De Ciência Do Solo: 38, 2014. 26-38 p. Doi: 10.1590/S0100-06832014000100003.

CHEN, P.Y.; LIN, M.L.; ZHENG, Z. **On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou áreas, Kiangsi, China.** Elsevier: Applied Clay Science, 1997.

CHIAPINI, M.; SCHELLEKENS, J.; CALEGARI, M.; ALMEIDA, J.; BUURMAN, P.; CAMARGO, P.; VIDAL-TORRADO, P. **Formation of black carbon rich ‘sombric’ horizons in the subsoil – A case study from subtropical Brazil.** Geoderma: vol 314, 2018. 232-244 p. Doi:10.1016/j.geoderma.2017.10.031.

CORINGA, E.A.O.; COUTO, E.G.; PÉREZ, X.L.O.; VIDAL-TORRADO, P. **Atributos dos solos hidromórficos no Pantanal do Norte de Matogrosso.** Manaus, 2012. v. 42. 19-28p. Doi: 10.1590/S0044-59672012000100003.

DILL, H., BOSSE, H., HENNING, K. et al. **Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of northwestern Peru.** Mineralium Deposita 32, 1997. 149–163 p. Doi: 10.1007/s001260050081.

EKOSSE, G.I.E. **Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy and utilization.** Elsevier: Applied Clay Science 50, 2010. 212-236p. Doi: 10.1016/j.clay.2010.08.003.

EMBRAPA. Análise Granulométrica – Dispersão Total. *In: Manual de Métodos de Análise de Solo.* Rio de Janeiro, Embrapa Solos: 2011. 2ª Ed. p. 43-49.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 5.ed. Brasília: Embrapa, 2018. 356p.

FABRIS, J.; VIANA, J.H.; SCHAEFER, C.E.; WYPYCH, F. **Método físico de análise em mineralogia do solo.** In: Química e Mineralogia. Viçosa, Mg: SBCS. 2016.

FONTES, M.P.F. Intemperismo de rochas e minerais. *In*: KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. (Eds.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. p. 181-205.

FURIAN, S.; BARBIERO, L.; BOULET, R.; CURMI, P.; GRIMALDI, M.; GRIMALDI, C. **Distribution and Dynamic of Gibbsite and Kaolinite in an Oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil**. *Geoderma*: 106, 2002. 83-100 p. Doi: 10.1016/S0016-7061(01)00117-3.

GALÁN, E.; FERREL, R.E. **Chapter 3 – Genesis os Caly Minerals**. Elsevier: *Developments in Clay Science*, 5. 2013. 83-126p. Doi: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00003-1.

GILG, H., WEBER, B., KASBOHM, J., & FREI, R. **Isotope geochemistry and origin of illite-smectite and kaolinite from the Seilitz and Kemmlitz kaolin deposits, Saxony, Germany**. *Clay Minerals*: 38, 2003. 95-112 p. Doi: 10.1180/0009855033810081.

HINCKLEY, D.N. **Variability in “crystallinity” values among the kaolinites deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina**. *Clays and Clay Minerals*: vol. 11, 1963. 229-35 p.

HUGHES, J.C.; BROWN, G. **A cristallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity**. *Journal Soil Science*: vol. 30, 1979. 557-563 p.

INDA JUNIOR, A.V.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C. do. **Composição da fase sólida mineral do solo**. *In*: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2010. p. 29-57.

ISMAIL, S., HUSAIN, V., ANJUM, S. **Mineralogy and Genesis of Nagar Parker Kaolin Deposits, Tharparkar District, Sindh, Pakistan**. *International Journal of Economic and Environmental Geology*, 2014. 33-40 p. Doi: 10.46660/ijeeeg.vol11.iss1.1919.

KAMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J.; Intemperismo e Ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: MELO, V. F. e ALLEONI, L. R. F., eds. **Química e Mineralogia do Solo: Conceitos básicos**. Viçosa, MG. SBCS. Parte I. p.333-379. 2009.

KÄMPF, N. & CURI, N. Formação e evolução do solo (Pedogênese). In: KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.; VIDAL-TORRADO, P. (Eds.) **Pedologia: Fundamentos**. Soc. Bras. Ci. Solo, Viçosa, MG, 2012, p. 207-302.

KÖPPEN, W. **Climatologia**. México: Fundo de Cultura Econômica, 1931.

LIMA, F.; FERNANDES, L.; MELO, M.; GÓES, A.; MACHADO, D. **Faciologia e contexto deposicional da Formação Guabirotuba, Bacia de Curitiba (PR)**. Brazilian Journal of Geology: 43, 2013. 168-184 p. Doi: 10.5327/Z2317-48892013000100014.

LUZ, A.B.; CAMPOS, A.R.; CARVALHO, E.A.; BERTOLINO, L.C; SCORZELLI, R.S. Argila – Caulim. In: LUZ, A.B. da; LINS, F.A.F. (Ed) **Rochas & Minerais Industriais – usos e especificações**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p.239-254.

MARTIN, L.; FLEXOR, J.M.; SUGUIO, K. **Vibrotestemunhador leve: construção, utilização e potencialidades**. Revista do Instituto Geológico: São Paulo, 1995. Vol 16: 59-66 p. Doi: 10.5935/0100-929X.19950004.

MÁRTIRES, R.A.C. Caulim. In: BRASIL, DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: DNPM, 2009. p.442-451.

MEHRA, O.P. **Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate**. Em N. C. Minerals., Swineford (pp. 317-327). Londres: Pergamon Press, 1960.

MELO, V.F.; WYPYCH, F. Caulinita e haloisita. *In*: MELO V.F., ALLEONI L.R.F. (eds). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, v.1, p.427-504.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. **Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils**. Soil Science Society of America Journal, 65, 2001. 1324-1333 p. Doi: 10.2136/sssaj2001.6541324x.

MELO, V.F.; MATTOS, J.M. S.M.; LIMA, V.C. **Métodos de concentração de minerais 2:1 secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios x**. Revista Brasileira de Ciência do Solo: Viçosa, 2009. v. 33, 527-539 p. Doi: 10.1590/S0100-06832009000300006.

MELO, V.F.; MATTOS, J.M.S.; LIMA, V.C. **Métodos para a concentração de minerais 2: 1 secundários na fração argila para posterior identificação por difratometria de raios-X**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33, 527-539. 2009. Doi: 10.1590/S0100-06832009000300006.

MONTES, C.R., MELFI, A.J., CARVALHO, A. et al. **Genesis, mineralogy and geochemistry of kaolin deposits of the Jari river, Amapá State, Brazil**. Clays and Clay Minerals: 50, 2002. 494–503 p. Doi: 10.1346/000986002320514217

MINEROPAR. **Atlas comentado da Geologia e dos recursos minerais do estado do Paraná**. Curitiba, 2001.

MUCHA, N.M. **Relação solo-relevo entre a Serra do Mar e Planalto do Alto Iguaçu como subsídio para o Mapeamento Digital de Solos**. 139 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná: Curitiba, 2020.

MURRAY, H. **Applied clay mineralogy today and tomorrow**. Clay Minerals: 34, 1999. 39-49 p. Doi:10.1180/000985599546055.

OLIVEIRA, MARISA T.G.; FURTADO, S.M.A.; FORMOSO, M.L.L.; EGGLETON, R.A.; DANI, N. **Coexistence of halloysite and kaolinite: a study on the genesis of kaolin clays of Campo Alegre Basin, Santa Catarina State, Brazil.** Anais da Academia Brasileira Ciências, 79, 665-681, 2007. Doi: 10.1590/S0001-37652007000400008.

PRUETT, R. **Kaolin deposits and their uses: Northern Brazil and Georgia, USA.** Applied Clay Science: 131, 2016. 3-13 p. Doi: 10.1016/j.clay.2016.01.048.

SAYIN, S. **Origin of kaolin deposits: Evidence from the Hisarcik (Emet-Kütahya) deposits, western Turkey.** Turkish Journal of Earth Sciences, 2007. 77-96 p.

SILVA, S.P. Caulim. *In*: **BRASIL, DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL.** Balanço Mineral Brasileiro 2001. Brasília: DNPM, 2001. p.121-133.

SINGER, A. **The mineralogy of the clay fraction from basaltic soils in the galilee, Israel.** Journal of Soil Science, 17: 136-147, 1966. doi:10.1111/j.1365-2389.1966.tb01461.x.

TESTONI SA, MELO VF, DAWSON LA, SALVADOR FAS, KUNII PA. **Validation of a Standard Operating Procedure (SOP) for forensic soils investigation in Brazil.** Revista Brasileira de Ciência do Solo. 2019; 43:e0190010. Doi: 10.1590/18069657rbc20190010.

TORRENT, J.C. **Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain.** 37, 57-66. 1986. Doi: 10.1016/0016-7061(86)90043-1.

WILSON, IAN & SANTOS, H. & SANTOS, P. **Kaolin and halloysite deposits of Brazil.** Clays and Clay Minerals: 41, 2006. 697-716 p. Doi: 10.1180/0009855064130213.

6. APÊNDICES

APÊNDICE 1 – DESCRIÇÃO DO PERFIL DA VÁRZEA – TIJUCAS DO SUL – PR

DESCRIÇÃO GERAL:

DATA: 25 de julho de 2018.

CLASSIFICAÇÃO: ORGANOSSOLO HÁPLICO Sáprico típico, textura de material orgânico, fase campo hidrófila de várzea, relevo plano (SiBCS;Embrapa, 2018).

UNIDADE DE MAPEAMENTO: CXbd1.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS: Fazenda Boqueirão município de Tijucas do Sul, Paraná. Coordenadas aproximadas: 25°55'28.47"S e 49°12'1.95"W.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL: Trincheira em área de várzea, com declividade de aproximadamente 0,2%, sob campo.

ALTITUDE: 930 m.

LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLÓGICA: PEg8 – Suíte Álcali-granitos; Granito Agudos de Sul. Proterozóico Superior-Cambriano.

MATERIAL DE ORIGEM: Acumulação orgânica sobre sedimentos palustres.

PEDREGOSIDADE: Não pedregosa.

ROCHOSIDADE: Não rochosa.

RELEVO LOCAL: Plano.

RELEVO REGIONAL: Ondulado.

EROSÃO: Não aparente ou ligeira.

DRENAGEM: Muito mal drenado.

USO ATUAL: Campo.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA:

H1 0-25 cm; cinzento muito escuro (10 YR 3/1 [material pouco decomposto], úmida); textura de matéria orgânica.

Hd2 25-50 cm; bruno muito escuro (10 YR 2/2, úmida); textura de matéria orgânica.

Hd3 50-60 cm; preto (10 YR 2/1, úmida); textura de matéria orgânica.

Hd4 60-120 cm+; bruno acinzentado muito escuro (10 YR 3/2, úmida); textura de matéria orgânica.

Análise granulométrica e química.

Perfil	Hz	Prof.	Espes.	Argila	Silte	Areia Total	Silte/Argila	CTC argila	pH		ΔpH
		(cm)		(g kg ⁻¹)				(cmol _c Kg ⁻¹)	H ₂ O	KCl	
PA-4	H1	0-25	25	606,6	294,6	98,8	0,5	77,8	4,8	3,5	-1,3
	Hd2	-50	25	680,1	272,1	47,8	0,4	52,8	4,7	3,7	-1,0
	Hd3	-60	10	669,8	267,9	62,2	0,4	35,4	5,6	4,0	-1,7
	Hd4	-120+	60	801,7	180,4	17,9	0,2	37,1	4,7	3,9	-0,8

K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	Valor S	CTC efetiva	Valor T	Valor V	Valor m	PST	C	N	C/N
(cmol _c Kg ⁻¹)										(%)				
1,5	0,3	1,0	1,4	4,7	43,1	4,1	8,8	47,2	8,7	53,3	0,5	28,5	1,9	15,4
0,2	0,1	-0,5	0,2	5,3	35,9	0,1	5,3	35,9	0,2	98,9	0,3	31,0	1,9	16,6
0,1	0,2	-0,6	0,2	3,1	23,8	-0,1	3,0	23,7	-0,3	102,0	0,9	32,3	1,8	18,2
0,1	0,0	0,0	0,2	4,5	29,4	0,3	4,8	29,7	1,1	93,0	0,2	16,3	0,6	29,5

APÊNDICE 2 – DADOS DE COT E N OBTIDOS COM O EQUIPAMENTO *ELEMENTAR VARIO EL III* NO TUBO 02, COLETADO EM 25 DE JUNHO DE 2019 NA VÁRZEA DA FAZENDA BOQUEIRÃO. EM LARANJA: T2-142; EM AMARELO: T2-174; EM VERDE: T2-294.

TURFEIRA TIJUCAS DO SUL							
T2 = COLETA EM 25JUN2019							
Amostra	Profundidade (cm)	COT (%)	N (%)	Amostra	Profundidade (cm)	COT (%)	N (%)
1	0	31,7	1,9	32	155	6,5	0,3
2	5	30,8	1,5	33	160	12,0	0,4
3	10	33,8	1,9	34	165	12,2	0,4
4	15	32,0	1,7	35	170	3,6	0,1
5	20	33,9	1,7	36	175	5,0	0,2
6	25	31,2	1,5	37	180	8,4	0,3
7	30	31,8	1,5	38	185	4,7	0,2
8	35	29,1	1,3	39	190	6,7	0,2
9	40	18,7	0,8	40	195	8,1	0,2
10	45	11,2	0,5	41	200	12,6	0,3
11	50	6,7	0,3	42	205	10,2	0,3
12	55	5,1	0,2	43	210	10,7	0,3
13	60	7,3	0,3	44	215	7,7	0,3
14	65	5,6	0,2	45	220	8,3	0,2
15	70	9,4	0,4	46	225	9,8	0,3
16	75	7,4	0,3	47	230	13,9	0,4
17	80	9,9	0,4	48	235	12,9	0,3
18	85	7,9	0,3	49	240	20,2	0,5
19	90	3,8	0,2	50	245	23,2	0,5
20	95	5,2	0,2	51	250	25,5	0,6
21	100	5,9	0,2	52	255	22,1	0,5
22	105	5,1	0,2	53	260	12,9	0,3
23	110	6,4	0,2	54	265	20,3	0,5
24	115	4,6	0,2	55	270	21,4	0,5
25	120	4,1	0,3	56	275	16,0	0,3
26	125	2,0	0,1	57	280	14,1	0,3
27	130	1,9	0,1	58	285	6,0	0,2
28	135	1,5	0,1	59	290	5,2	0,1
29	140	1,9	0,1	60	295	7,5	0,2
30	145	1,4	0,1	61	300	3,0	0,1
31	150	2,1	0,1				

APÊNDICE 3 – Dados de COT e N obtidos com o equipamento *Elementar Vario EL III* no tubo 03, coletado em 12 de julho de 2019 na várzea da Fazenda Boqueirão. Em laranja: T3-132; Em amarelo: T3-317; em verde: T3-384.

TURFEIRA TIJUCAS DO SUL							
T3 = COLETA EM 12JUL2019							
Amostra	Profundidade (cm)	COT (%)	N (%)	Amostra	Profundidade (cm)	COT (%)	N (%)
1	0	34,0	1,6	40	195	20,0	0,6
2	5	30,0	1,6	41	200	18,5	0,6
3	10	32,8	1,3	42	205	18,6	0,6
4	15	25,8	1,2	43	210	22,9	0,7
5	20	26,7	1,2	44	215	20,3	0,7
6	25	23,5	1,1	45	220	20,6	0,6
7	30	20,1	0,8	46	225	13,0	0,4
8	35	20,2	0,7	47	230	12,3	0,3
9	40	19,0	0,6	48	235	18,2	0,5
10	45	10,5	0,4	49	240	15,5	0,4
11	50	11,1	0,4	50	245	24,4	0,7
12	55	15,1	0,4	51	250	16,7	0,4
13	60	8,0	0,3	52	255	16,3	0,4
14	65	8,5	0,3	53	260	14,3	0,3
15	70	16,8	0,4	54	265	17,7	0,4
16	75	10,8	0,3	55	270	13,9	0,3
17	80	7,6	0,2	56	275	11,0	0,3
18	85	10,6	0,3	57	280	19,3	0,6
19	90	8,5	0,2	58	285	18,5	0,5
20	95	7,4	0,2	59	290	4,1	0,1
21	100	6,3	0,2	60	295	1,4	0,1
22	105	2,0	0,1	61	300	1,7	0,1
23	110	1,3	0,1	62	305	1,8	0,1
24	115	1,5	0,1	63	310	3,2	0,1
25	120	3,4	0,1	64	315	3,5	0,2
26	125	1,9	0,1	65	320	3,9	0,1
27	130	2,2	0,1	66	325	3,8	0,2
28	135	1,3	0,1	67	330	3,7	0,1
29	140	0,9	0,1	68	335	3,4	0,1
30	145	0,9	0,1	69	340	5,3	0,2
31	150	1,2	0,1	70	345	17,3	0,5
32	155	1,4	0,1	71	350	16,5	0,5
33	160	3,2	0,1	72	360	3,7	0,1
34	165	5,5	0,2	73	365	14,3	0,4
35	170	9,6	0,3	74	370	14,5	0,4
36	175	11,6	0,4	75	375	6,4	0,2
37	180	17,9	0,5	76	380	3,9	0,1
38	185	16,4	0,5	77	385	8,5	0,3
39	190	12,4	0,4	78	390	0,8	0,1

APÊNDICE 4 - CÁLCULO DE VOLUME DE TURFA NO DEPÓSITO DA VÁRZEA, REALIZADO PELO SOFTWARE POSIÇÃO.

**RELATÓRIO DE VOLUME
PRIMITIVO x PROJETO
Trecho: Est. 3 à Est. 20**

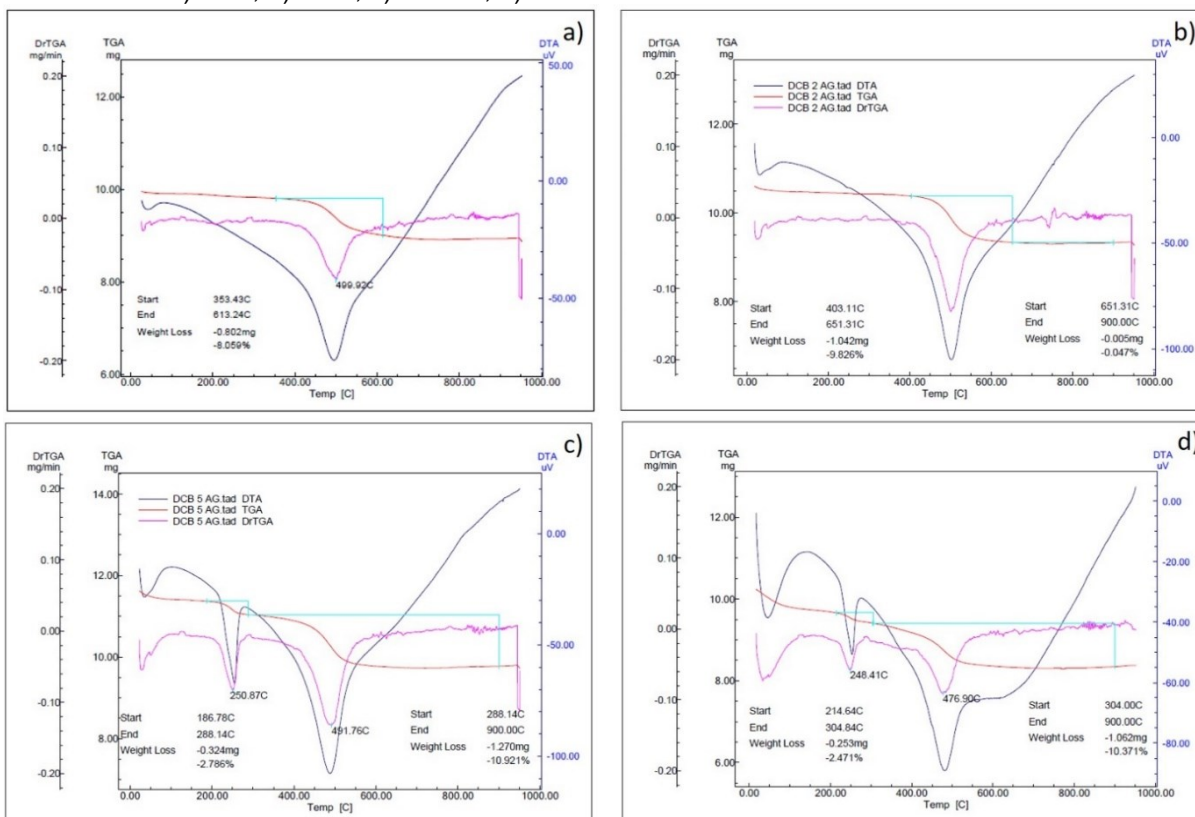
Cliente: DANIELE NICOLE FERREIRA
Obra: ESTIMATIVA VOLUME DE TURFA
Município: TIJUCAS
Trecho: AREA DE TURFA

Arquivo: C:\DELTOPIQUATRO_FOLHAS\ DANIELA\TRABALHO\ALINHAMENTO.ai

ESTACA	ÁREAS		ÁREA ACUMULADA		SEMI DISTÂNCIA	VOLUMES		VOLUME ACUMULADO	
	CORTE	ATERRO	CORTE	ATERRO		CORTE	ATERRO	CORTE	ATERRO
3	37.500	0.000	37.500	0.000					
4	66.000	0.000	103.500	0.000	5.000	517.500	0.000	517.500	0.000
5	112.000	0.000	215.500	0.000	5.000	890.000	0.000	1407.500	0.000
6	157.550	0.000	373.050	0.000	5.000	1347.750	0.000	2755.250	0.000
7	196.620	0.000	569.670	0.000	5.000	1770.850	0.000	4526.100	0.000
8	216.995	0.000	786.665	0.000	5.000	2068.075	0.000	6594.175	0.000
9	186.090	0.000	972.755	0.000	5.000	2015.425	0.000	8609.600	0.000
10	201.045	0.000	1173.800	0.000	5.000	1935.675	0.000	10545.275	0.000
11	322.363	0.000	1496.163	0.000	5.000	2617.040	0.000	13162.315	0.000
12	441.000	0.000	1937.163	0.000	5.000	3816.815	0.000	16979.130	0.000
13	441.000	0.000	2378.163	0.000	5.000	4410.000	0.000	21389.130	0.000
14	441.000	0.000	2819.163	0.000	5.000	4410.000	0.000	25799.130	0.000
15	237.505	0.000	3056.668	0.000	5.000	3392.525	0.000	29191.655	0.000
16	224.000	0.000	3280.668	0.000	5.000	2307.525	0.000	31499.180	0.000
17	210.000	0.000	3490.668	0.000	5.000	2170.000	0.000	33669.180	0.000
18	187.025	0.000	3677.693	0.000	5.000	1985.125	0.000	35654.305	0.000
19	147.000	0.000	3824.693	0.000	5.000	1670.125	0.000	37324.430	0.000
20	91.000	0.000	3915.693	0.000	5.000	1190.000	0.000	38514.430	0.000

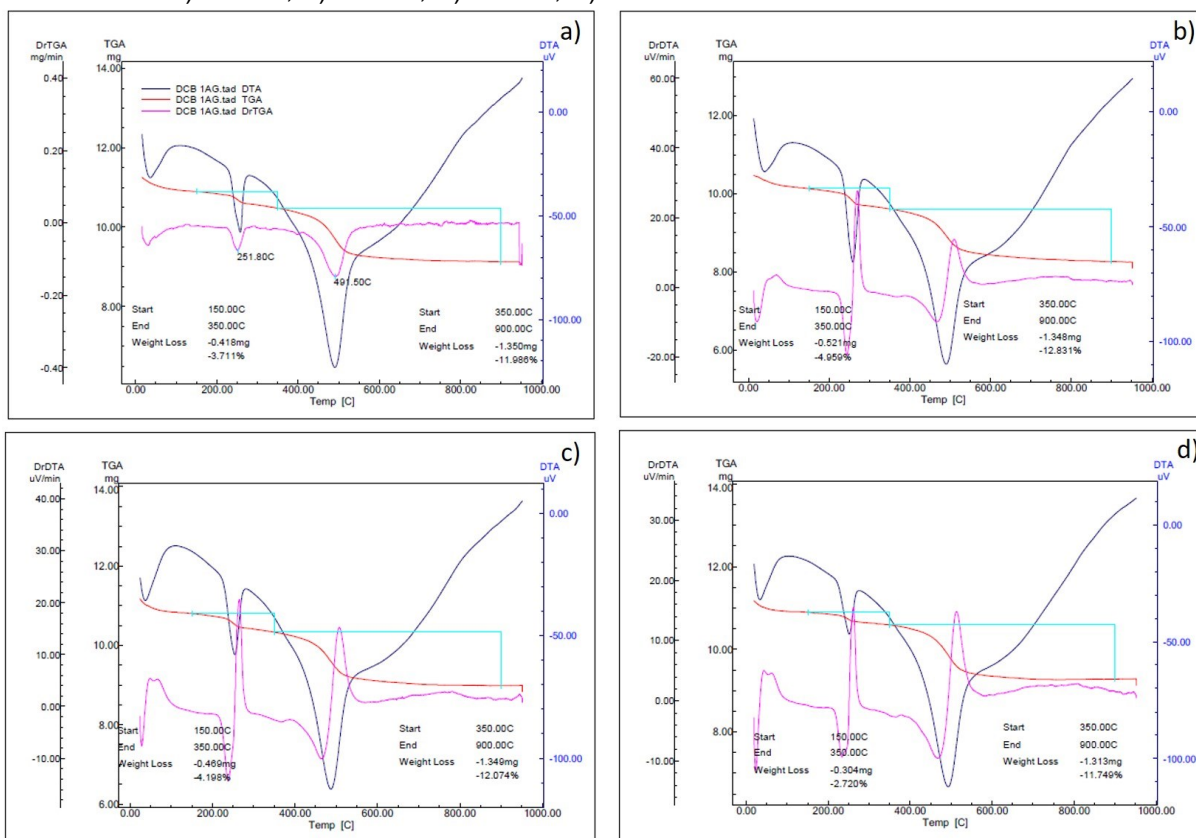
TOTAL ÁREA DE CORTE: 3915.693 m² TOTAL VOLUME DE CORTE: 38514.430 m³
TOTAL ÁREA DE ATERRO: 0.000 m² TOTAL VOLUME DE ATERRO: 0.000 m³

APÊNDICE 5 – ANÁLISE ATD/ATG DEMONSTRANDO AS CURVAS DE TG E DTA DAS AMOSTRAS: a) SAP; b) CAU; c) T2-174; d) T2-174.



FORNE: O AUTOR (2020).

APÊNDICE 6 – ANÁLISE ATD/ATG DEMONSTRANDO AS CURVAS DE TG E DTA DAS AMOSTRAS: A) T2-294; B) T3-132; C) T3-317; D) T3-384.

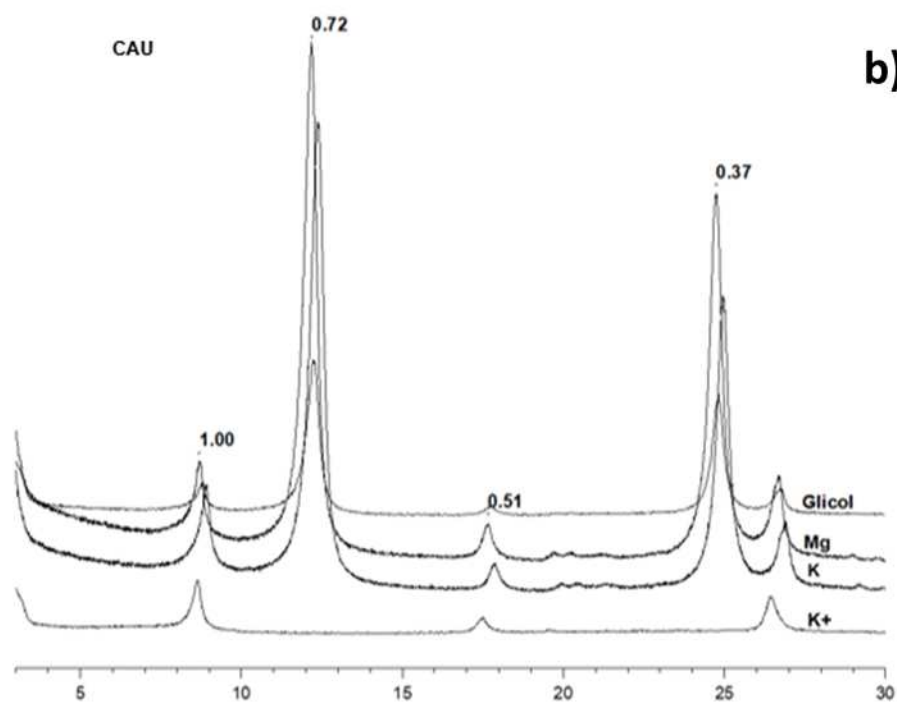
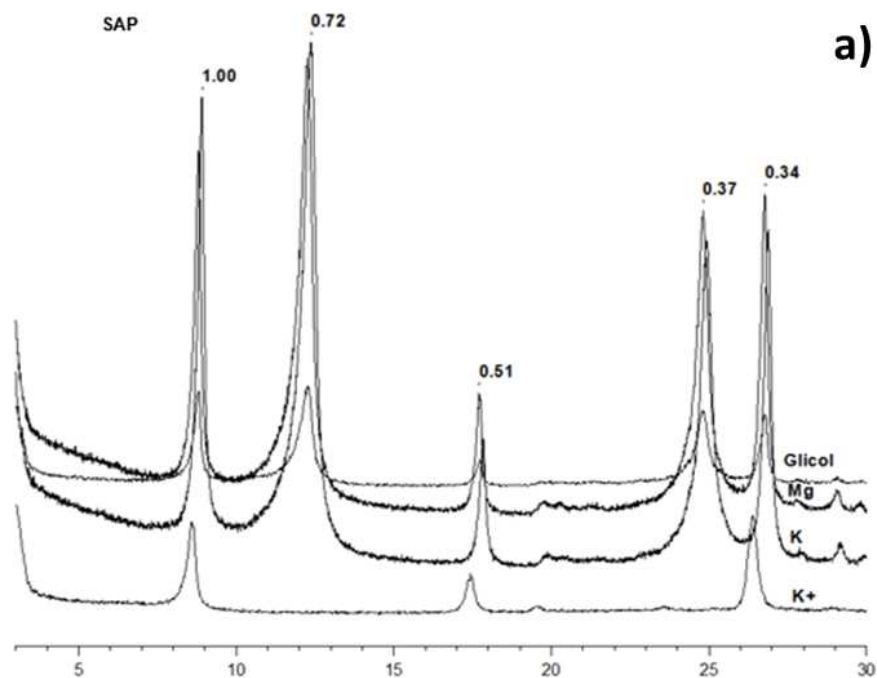


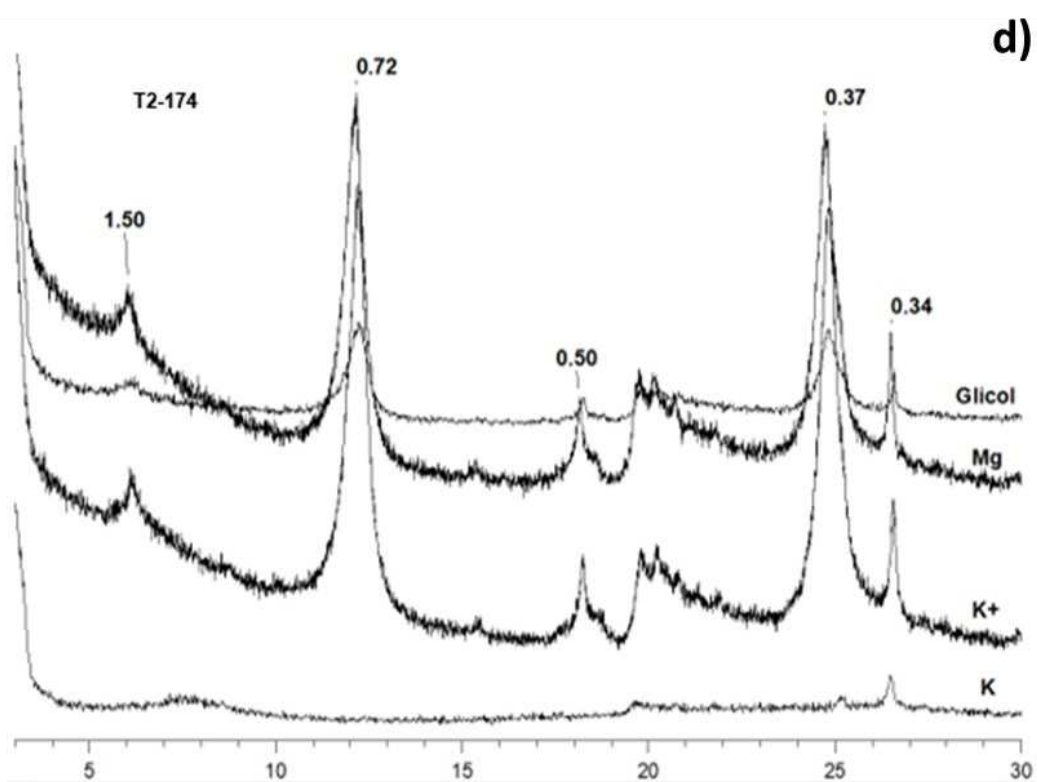
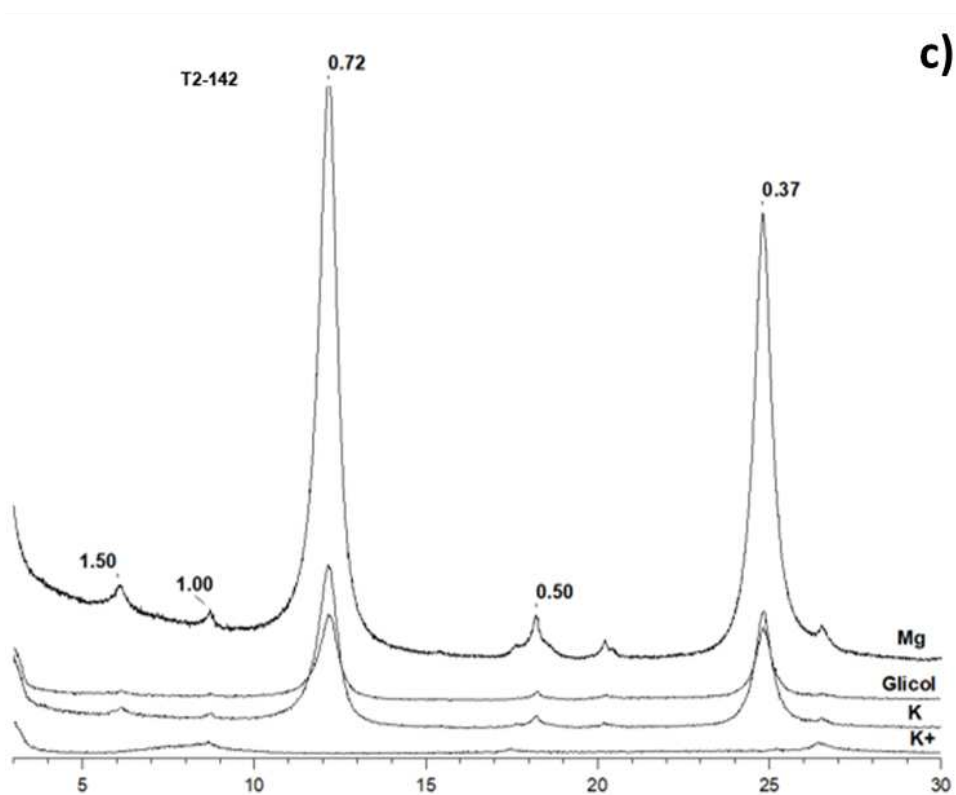
FORNE: O AUTOR (2020).

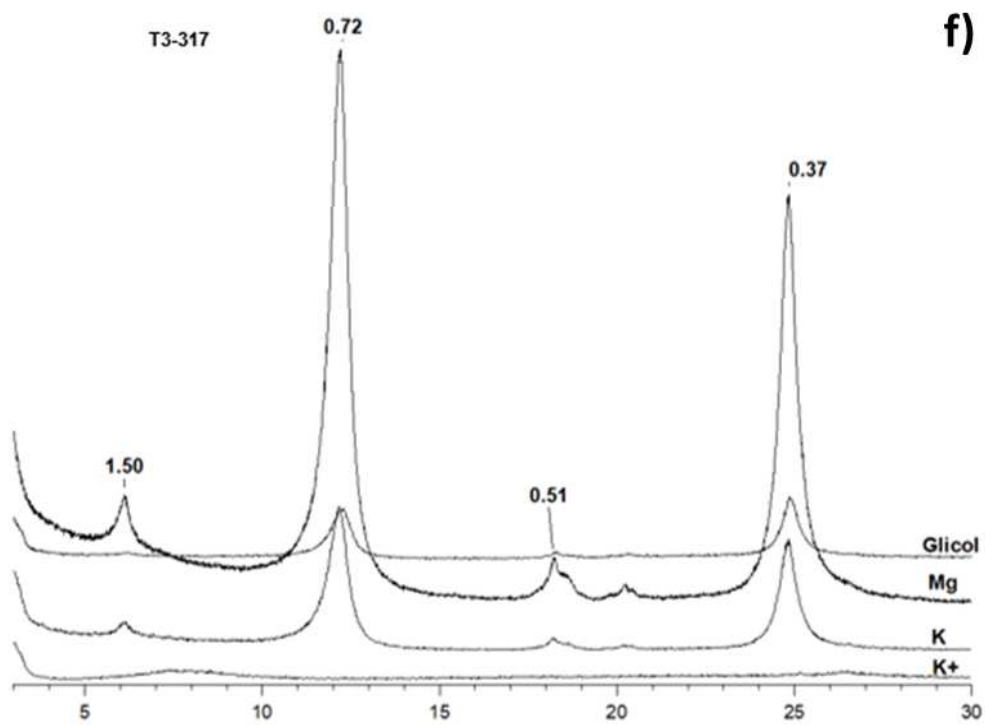
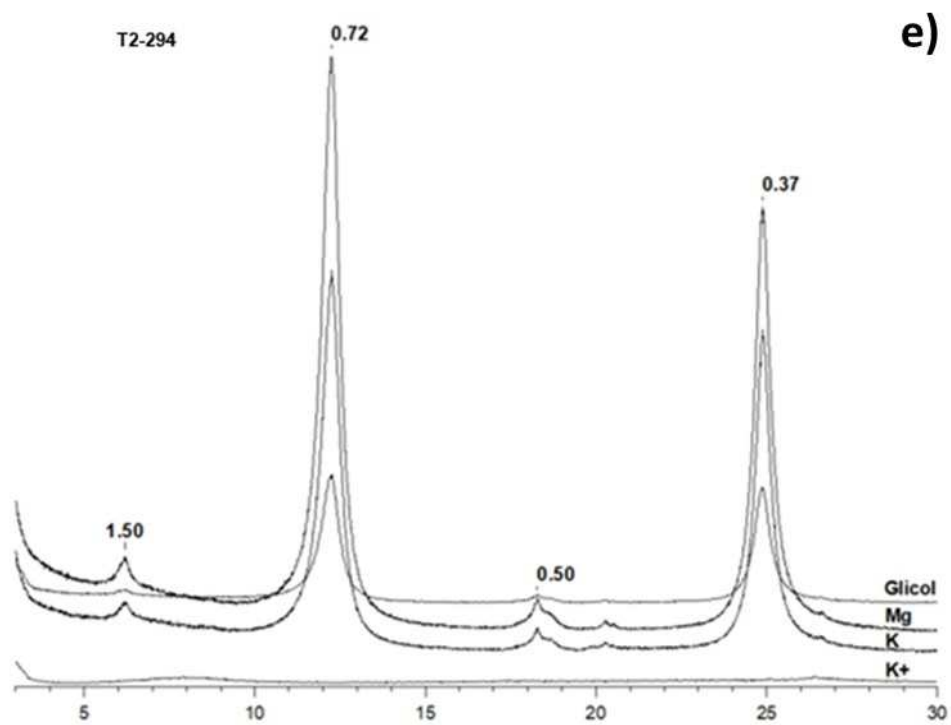
APÊNDICE 7 – DADOS CRISTALOGRAFICOS DAS ANÁLISES DE DRX NAS FRAÇÕES SILTE E ARGILA DO MATERIAL AMOSTRADO.

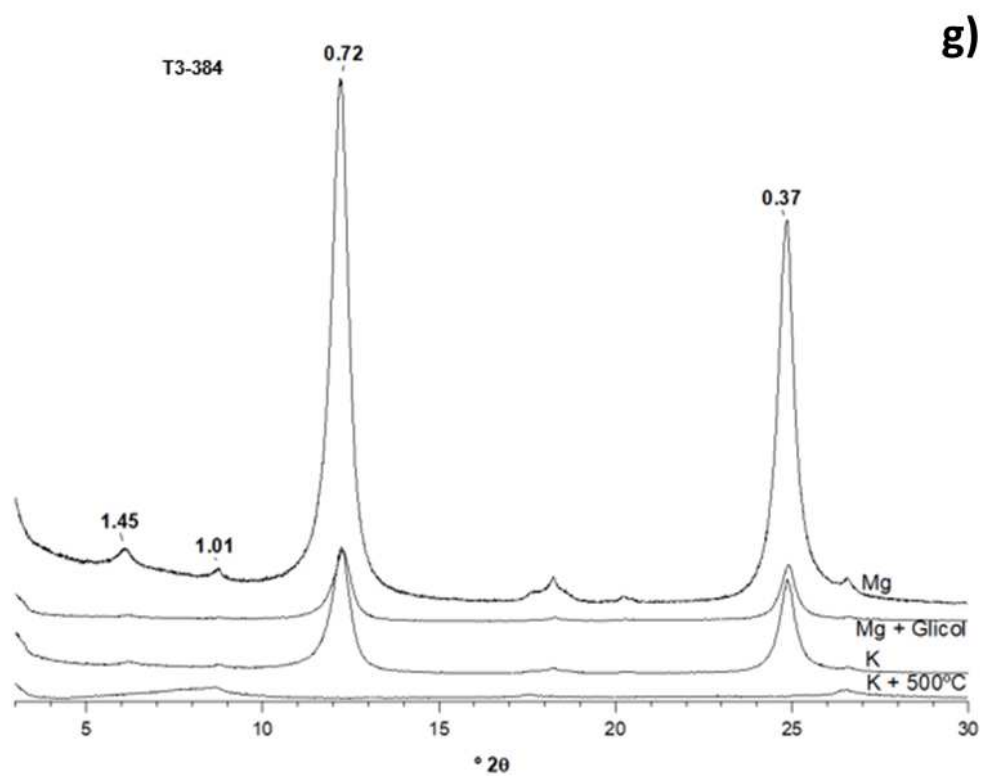
ARGILA	d (001)	d (020)	d (002)	d (200)	d (060)	ms (001)	ms (020)	ms (002)	ms (200)	ms (060)	lmh(001)	lmh(200)	lmh(060)	dmc(001)	dmc(200)	dmc(060)	pl(001)	pl(200)	pl(060)	a/c	b/c	a/b	ICHB	IA
SAP	7,196	4,4787	3,5853	2,4984	1,4897	3,80306	0,83442	1,23263	1,38142	0,35154	1,319	0,769	0,769	6,1	11,5	12,8	8,5	46,0	85,8	1,87	2,08	0,90	10,4	0,36
CAU	7,2228	4,4747	3,5838	2,5005	1,4904	2,81296	0,72417	2,17281	1,2663	0,34092	0,879	0,549	0,604	9,5	17,0	16,9	13,1	68,1	113,3	1,80	1,78	1,01	10,8	0,20
T2-142	7,2101	4,4665	3,5765	2,4982	1,4892	3,73963	0,58316	2,20406	1,35217	0,36617	1,138	0,688	0,556	7,2	13,0	18,6	10,0	52,2	125,2	1,82	2,60	0,70	9,4	0,15
T2-174	7,2228	4,8646	3,5814	2,5002	1,4902	3,24463	0,50151	1,2515	1,44493	0,62875	1,181	0,604	0,852	6,9	15,2	11,4	9,0	60,7	76,5	2,20	1,65	1,33	11,0	0,17
T2-294	7,2359	4,8617	3,5822	2,5027	1,49	3,66323	0,51392	1,53236	1,47884	0,2093	1,099	0,742	0,577	7,5	12,0	17,8	10,3	47,8	119,6	1,61	2,39	0,67	7,9	0,11
T3-132	7,2021	4,4594	3,5712	2,4976	1,489	3,67995	1,88392	2,21086	1,14513	0,40462	1,296	0,741	0,608	6,3	12,0	16,7	8,7	48,0	112,5	1,92	2,68	0,72	9,0	0,23
T3-317	7,2028	4,4653	3,5768	2,498	1,4896	3,56326	2,16087	2,16843	1,30366	0,39136	1,217	0,741	0,582	6,7	12,0	17,6	9,3	48,0	118,4	1,79	2,64	0,68	8,8	0,21
T3-384	7,2038	4,4727	3,5743	2,4992	1,4904	3,32229	0,61348	1,94454	1,15185	0,36762	1,032	0,556	0,556	8,0	16,8	18,6	11,1	67,1	125,1	2,10	2,34	0,90	10,4	0,16
SILTE	d (001)	d (020)	d (002)	d (200)	d (060)	ms (001)	ms (020)	ms (002)	ms (200)	ms (060)	lmh(001)	lmh(200)	lmh(060)	dmc(001)	dmc(200)	dmc(060)	pl(001)	pl(200)	pl(060)	a/c	b/c	a/b	ICHB	IA
SAP	7,1748	4,4675	3,5793	2,4926	1,4887	2,33376	0,84527	2,27317	0,11751	0,34594	0,838	0,703	0,568	9,998	12,731	18,172	13,934	51,076	122,064	1,273	1,818	0,701	12,2	0,213
CAU	7,2061	4,4691	3,5841	2,4981	1,4901	2,18734	0,80776	1,515	0,82536	0,32829	0,767	0,714	0,582	11,033	12,505	17,641	15,311	50,057	118,388	1,133	1,599	0,709	13,7	0,075
T2-142	7,21	4,4709	3,5735	2,4944	1,4896	2,8366	0,62192	1,79746	1,02435	0,42118	1,005	0,556	0,688	8,200	16,778	14,500	11,373	67,261	97,342	2,046	1,768	1,157	13,5	0,059
T2-174	7,1904	4,844	3,5783	2,4982	1,4893	2,78271	0,77662	2,64893	1,50287	0,52259	1,058	0,661	0,714	7,760	13,663	13,899	10,793	54,693	93,324	1,761	1,791	0,983	8,4	0,129
T2-294	7,2051	4,8375	3,5741	2,4969	1,4901	2,31965	0,40989	1,20315	1,32867	0,47015	0,891	0,486	0,603	9,345	19,830	16,911	12,970	79,418	113,486	2,122	1,810	1,173	9,5	0,101
T3-132	7,2136	4,4728	3,5711	2,4959	1,4896	2,87787	0,72828	1,79967	1,3153	0,39751	0,919	0,632	0,575	9,034	14,398	17,901	12,524	57,689	120,176	1,594	1,981	0,804	11,3	0,1
T3-317	7,2201	4,8522	3,5713	2,4943	1,4895	2,89714	0,29983	2,02392	1,23109	0,44184	0,891	0,575	0,603	9,345	16,110	16,913	12,943	64,586	113,548	1,724	1,810	0,952	13,2	0,075
T3-384	7,1895	4,466	3,58	2,4948	1,4893	2,30048	0,7083	1,18924	0,74762	0,30058	0,661	0,546	0,575	13,073	17,153	17,903	18,183	68,753	120,209	1,312	1,369	0,958	12,8	0,055

APÊNDICE 8 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X COM OS TRATAMENTOS DE K, K⁺, Mg E Mg GLICOLADO PARA VERIFICAÇÃO DOS MINERAIS 2:1: A) SAP; B) CAU; C) T2-142; D) T2-174, E) T2-294, F) T3-317, G) T3-384.









FONTA: O AUTOR (2020).