**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Processos pedogenéticos e biogeoquímica de Fe e S em solos de manguezais

Tiago Osório Ferreira

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

**Piracicaba
2006**

Tiago Osório Ferreira
Engenheiro Agrônomo

Processos pedogenéticos e biogeoquímica de Fe e S em solos de manguezais

Orientador:
Prof. Dr. **PABLO VIDAL-TORRADO**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

Piracicaba
2006

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Ferreira, Tiago Osório

Processos pedogenéticos e biogeoquímica de Fe e S em solos de manguezais / Tiago Osório Ferreira. - - Piracicaba, 2005.

141 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2006.

1. Ecossistema de Mangue 2. Enxofre 3. Ferro 4. Geoquímica 5. Pedogênese 6. Pedologia I. Título

CDD 631.4

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

*Aos meus amados pais **João Luiz** e **Ana Maria**
pelo amor, dedicação, incentivo e apoio à minha formação e
às minhas irmãs **Daninha** e **Drica**
pela amizade e cumplicidade,*

OFEREÇO

*À **Flávia**,
pelo amor, paciência, apoio e companheirismo*

DEDICO

Agradecimentos

Este trabalho só foi possível por que pude contar com a amizade, o apoio e a ajuda de muitas pessoas. A estas, expresso meus mais profundos agradecimentos.

Aos Profs. Dr. Pablo Vidal-Torrado e Dr. Xosé Luis Otero Pérez pela orientação, apoio, ensinamentos e, acima de tudo, pela amizade durante estes meus cinco anos de pós-graduação.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ao Departamento de Solos e Nutrição de Plantas e à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade que me foi oferecida.

Aos Profs. Drs. Álvaro Pires, Célia Regina, José Roberto Ferreira, Luis F. Alleoni, Márcio Lambais, Michel Mahiques, Miguel Cooper, Rafael Aloisi, Takashi Muraoka, Yara Schaeffer-Novelli pelos conhecimentos transmitidos e amizade.

Ao Prof. Paulo C. Sentelhas por disponibilizar os dados climáticos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – pelo financiamento do projeto de pesquisa e bolsa concedida.

Ao Projeto BIOTA Parcelas Permanentes (FAPESP) pelo financiamento e apoio a esta pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão de bolsa no país e no exterior.

Ao Centro de Ciências Agrárias (UFSCar-CCA, Araras) e, em especial, ao Prof. Dr. Sebastião Alves Lima Filho pelo incentivo na minha iniciação científica dentro da área de ciência do solo.

À Universidade de Santiago de Compostela (USC-ES) pela infra-estrutura cedida à realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Felipe Macías e ao Departamento de Edafologia y Química Agrícola da Facultad de Biología (USC) pela oportunidade de estágio no exterior e auxílio na realização das análises.

Aos funcionários do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, em especial a Luís Silva, Dorival, Jakeline, Karina, Denise, Fernando, Cristina, Jair, Martinha, Célia, Moisés, Paulinho, Marta, Serginho, Lara, Nelson, Carla, Maria Elisabete, Lico, Udso, Elisângela, Nancy, Wladimir, Anderson, João, Leandro, Marcos, Chico, Eleusa, pelo convívio, amizade e auxílio durante todos estes anos de pós-graduação.

Ao Instituto Oceanográfico (USP) pelas inúmeras facilidades oferecidas durante a condução de todo o trabalho. Aos funcionários da base de Cananéia (IO-USP), Apolinário, Chico, Heloísa e Humberto pela hospitalidade e auxílio na execução dos trabalhos de campo.

Aos meus parceiros do Instituto Oceanográfico da USP (IO-USP) Clemente, Marília, Renato e Ricardo pelas sugestões, auxílio e orientações nas etapas de campo.

Aos amigos de pós-graduação Alexandre, Afrânio, Aline, Cláudia, Herdjânia, Juliano, Karina, K-lango, Lílian, Miriam, Silvia, Silvino, Suzana, Tairone e Zambrosi pela convivência e amizade.

Aos amigos da USC, em especial a, Luis Lado, Eva, Javi, Carmen, Mônica, Javi 10, Nue, Cruz, Roberto, Maika, Cristina Santin, Lídia, José, Íon, Eládio, Edgar, Ruth, Naty, Eva Bujan, Chelo, Cristina, Angel, Felipe pela ajuda, prazeroso convívio e amizade durante meu estágio na Espanha.

Agradecimento especial à Maria Santiso (USC) pela amizade, paciência e grande ajuda durante as etapas de trabalho realizadas na Espanha e à Esther pela ajuda na montagem das figuras e pelo convívio e amizade nos meus dias de Espanha.

Aos meus companheiros e colegas de “salinha” Fernando, Ingrato, Josiane, Koitado, KuéK, Mara, Márcia, Maurício e Vanda pelo auxílio, apoio, e amizade durante o dia a dia do trabalho.

Aos meus grandes amigos e irmãos de pesquisa, Valdomiro (“O Zé”) e Felipe (“O Gomes”) por dividirem comigo estes anos de doutorado que, com certeza, já deixam saudades. Trabalhar com vocês foi, e sempre será, um grande prazer.

À minha querida família piracicabana, Perci (*in memoriam*), Bárbara, Aline, Sílvia, Fernando, Rudão, Luquinha e Jaque por me receberem com tanto carinho e por fazerem de Piracicaba um verdadeiro lar.

À minha irmãzinha espanhola “Martinha” pela força, apoio incondicional, carinho e amizade sempre.

Aos meus irmãos por escolha e companheiros de longa data, Marcião, Semente, Marcelo, Dú, Gus, Zaca, Fredão e Coxa pelas cervejadas e bate-papos que me permitiram, por muitas vezes, recuperar as energias.

Aos meus tios por direito, Maia e Edna que, através de sua amizade, conselhos e ensinamentos me incentivaram a continuar na carreira acadêmica.

Aos meus “Bonhados”, Gui e Luisão, pelo apoio, amizade e inúmeros conselhos.

Aos meus queridos tios, Dú e Rose, pela amizade e pelos momentos de descontração nos finais de semana e pescarias.

A toda minha família pelo apoio, incentivo e compreensão, fundamentais para a conclusão desta jornada. Em especial à minha avó e aos meus padrinhos, Arlete e Fausto que, através de sua experiência, apoio e orações sempre renovaram minhas forças para que eu pudesse chegar ao fim de mais esta etapa.

A **DEUS**, pela vida, pela força, saúde, pelas oportunidades, pelas conquistas e por ter colocado em meu caminho pessoas tão especiais, sem as quais nada disso teria sido possível.

MUITO OBRIGADO!

SUMÁRIO

RESUMO.....	10
ABSTRACT.....	11
1 INTRODUÇÃO.....	12
Referências.....	16
2 O SUBSTRATO DOS MANGUES É SOLO OU SEDIMENTO ? ESTUDO DE CASO EM MANGUEZAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO.....	19
Resumo.....	19
Abstract.....	20
2.1 Introdução.....	21
2.2 Desenvolvimento.....	22
2.2.1 Material e métodos.....	22
2.2.1.1 Áreas de estudo.....	22
2.2.1.2 Amostragem e procedimentos analíticos.....	24
2.2.1.3 Análises estatísticas.....	28
2.2.2 Resultados.....	28
2.2.2.1 Dados morfológicos e classificação dos solos.....	28
2.2.2.2 Distribuição de partículas e dados mineralógicos.....	33
2.2.2.3 Atributos físico-químicos.....	35
2.2.2.4 Especiação de ferro e enxofre.....	35
2.2.3 Discussão.....	36
2.2.3.1 Caracterização do ambiente físico-químico.....	36
2.2.3.2 Processos pedogenéticos.....	38
2.2.3.2.1 Adições.....	38
2.2.3.2.2 Translocações.....	39
2.2.3.2.3 Transformações.....	41
2.2.3.2.4 Perdas.....	43
2.2.3.3 Pedogênese ou diagênese?.....	44
2.3 Conclusões.....	46
Referências.....	47
3 EFEITO DA ATIVIDADE DAS RAÍZES E DA BIOTURBAÇÃO NA BIOGEOQUÍMICA DO FERRO E ENXOFRE EM SOLOS DE MANGUE.....	55
Resumo.....	55
Abstract.....	56
3.1 Introdução.....	57
3.2 Desenvolvimento.....	58
3.2.1 Material e métodos.....	58
3.2.1.1 Área de estudo.....	58
3.2.1.2 Amostragem e procedimentos analíticos.....	60
3.2.1.3 Análises estatísticas.....	62
3.2.2. Resultados.....	63
3.2.2.1 Atributos físico-químicos.....	63
3.2.2.2 Massa de raízes.....	64
3.2.2.3 Variação sazonal da fração AVS.....	65
3.2.2.4 Fe reativo, piritico e grau de piritização (DOP).....	66

3.2.3 Discussão.....	69
3.2.3.1 Variações de sulfetos de ferro com a profundidade	69
3.2.3.2 Variações sazonais nas concentrações de sulfetos de ferro.....	71
3.3 Conclusões.....	74
Referências	75
4 GEOQUÍMICA DA ÁGUA INTERSTICIAL DE SOLOS DE MANGUE DA ILHA DE PAI MATOS (CANANÉIA-SP): VARIAÇÕES ESPACIAIS E COM A PROFUNDIDADE...	80
Resumo.....	80
Abstract.....	82
4.1 Introdução.....	83
4.2 Desenvolvimento	84
4.2.1 Material e métodos.....	84
4.2.1.1 Áreas de estudo.....	84
4.2.1.2 Amostragem e quantificação de raízes.....	85
4.2.1.3 Amostragem e procedimentos analíticos.....	85
4.2.1.4 Análises estatísticas	87
4.2.2 Resultados	88
4.2.2.1 Massa de raízes.....	88
4.2.2.2 Caracterização de solos e sedimentos.....	89
4.2.2.3 Atributos físico-químicos e salinidade.....	91
4.2.2.4 Concentrações de manganês, ferro e sulfeto dissolvidos na água intersticial.....	93
4.2.2.5 Quantificação da biomassa microbiana (C biomassa).....	97
4.2.3 Discussão.....	99
4.2.3.1 Condições físico-químicas da água intersticial.....	99
4.2.3.2 Manganês, ferro e sulfeto na água intersticial.....	102
4.3 Conclusões	105
Referências	106
5 ESPECIAÇÃO DE FERRO E ENXOFRE EM SOLOS DE MANGUE DE DIFERENTES POSIÇÕES FISIográficas.....	114
Resumo.....	114
Abstract.....	115
5.1 Introdução.....	116
5.2. Desenvolvimento.....	117
5.2.1 Material e métodos.....	117
5.2.1.1 Áreas de estudo.....	117
5.2.1.2 Amostragem e procedimentos analíticos.....	118
5.2.1.3 Análises estatísticas.....	121
5.2.2 Resultados	121
5.2.2.1 Caracterização dos solos.....	121
5.2.2.2 Concentrações de ferro e sulfeto dissolvidos na água intersticial.....	123
5.2.2.3 Especiação de ferro e enxofre na fase sólida.....	124
5.2.3 Discussão	127
5.2.3.1 Condições físico-químicas.....	127
5.2.3.2 Especiação de ferro e enxofre na água intersticial e fase sólida.....	128
5.2.3.2.1 Solos da Ilha de Pai Matos (PM).....	128
5.2.3.2.2 Solos do Rio Ipaneminha (IPA).....	129
5.2.3.2.3 Solos do Rio Sítio Grande (SG).....	131

5.3 Conclusões	133
Referências.....	134
Anexo.....	138

RESUMO

Processos pedogenéticos e biogeoquímica de Fe e S em solos de manguezais

Em função de seu importante papel funcional e de sua posição de transição entre o ambiente marinho e terrestre, os ecossistemas estuarinos vêm sendo objeto de estudo das mais diversas áreas do conhecimento. Entretanto, poucos são os estudos destinados ao entendimento da biogeoquímica e gênese de seus solos. Os compostos de ferro e enxofre são tidos como de importância chave para os ciclos biogeoquímicos ativos nestes ambientes, principalmente pelo fato de a redução bacteriana do sulfato (RBS) ser considerada como a forma de respiração preponderante nestes locais. O ciclo biogeoquímico destes elementos se encontra, entretanto, governado pelas variações físico-químicas do meio devido a variações incessantes em função da frequência de inundação pelas marés, das diferentes estações climáticas e da atividade da fauna e da flora presentes nestes ambientes. Diante do escasso número de informações sobre estes solos pretende-se, em um estudo biogeoquímico detalhado dos solos de mangue do Estado de São Paulo, gerar informações adicionais sobre a gênese destes solos e avaliar os efeitos das variações sazonais, da atividade biológica (plantas e macro-fauna) e das distintas posições fisiográficas dentro dos manguezais, sobre a biogeoquímica do Fe e S. Para isso, foram realizadas análises morfológicas, químicas, mineralógicas (DRX e MEV), determinações na água intersticial (pH, salinidade, concentrações de Mn^{2+} , Fe^{2+} , HS^- , SO_4^{2-} e Cl^-) e na fase sólida (COT, Fe total, S total, Mn total, AVS, C biomassa microbiana, densidade de raízes vivas e mortas, porcentagem de areia e extração sequencial das diferentes formas de Fe) em diferentes perfis sob vegetação de mangue do Estado de São Paulo (Guarujá e Cananéia). Com base nas evidências obtidas neste estudo fica evidente a ação de processos pedogenéticos nos substratos de mangue (adição de matéria orgânica, translocação de Fe^{2+} e de partículas minerais e a transformação de elementos como Fe e S) os quais devem, portanto, ser denominados, entendidos e estudados como solos e não como sedimentos. Os resultados sugerem a oxidação das frações pirítica e AVS pela ação do sistema radicular das plantas e pela atividade da macro-fauna, principalmente caranguejos, evidenciando ainda a presença de um ciclo sazonal na biogeoquímica do Fe e S o qual se mostra, em grande parte, governado pela ação das plantas e da macro-fauna. Foram encontradas diferenças drásticas entre as condições geoquímicas da água intersticial dos solos e sedimentos de mangue estudados, sendo estas devidas a um maior dinamismo dos processos biogeoquímicos atuantes nos solos, ocasionado pelo efeito das plantas (oxidação, liberação de exudatos pelas raízes). Os resultados obtidos apontam que a participação e a intensidade de cada um dos processos ligados à decomposição da matéria orgânica nos solos de mangue podem variar em função das distintas posições fisiográficas, devido a seus efeitos sobre a frequência e duração de inundação e composição granulométrica dos solos. Os resultados indicam também, que a ocorrência ou a dominância de um processo sobre os demais afeta de forma significativa a composição das fases sólida e líquida dos solos de mangue, no que se refere ao Fe e S.

Palavras-chave: solos de mangue; pedogênese; geoquímica de Fe e S; atividade de raízes; bioturbação; variações espaciais e sazonais

ABSTRACT

Pedogenic processes and biogeochemistry of Fe and S in mangrove soils

Due to the important functional role of mangrove forest communities and their transitional position between marine and terrestrial environments, these ecosystems have been the object of study by a variety of scientific disciplines; however, there are only a few published studies on the genesis and biogeochemistry of its soils. Iron and sulfur compounds play a key role on the active biogeochemical cycles in these environments, mainly because sulfate reduction is considered the preponderant respiration process in these sites. The biogeochemical cycles of these elements are, however, ruled by physicochemical variations constantly generated by tide flooding, different climatic seasons and fauna and flora activity. Considering the scarce information about these soils, a detailed biogeochemical study of mangrove sites located in the State of São Paulo was undertaken to generate additional information on the genesis of these soils and also to evaluate the effects of seasonal variations, biological activity (plants and macro-fauna) and physiographic positions on Fe and S biogeochemistry. Morphological, chemical and mineralogical data (XRD and SEM) were examined for evidence of pedogenic processes; interstitial water (pH, salinity, concentrations of Mn^{2+} , Fe^{2+} , HS^- , SO_4^{2-} e Cl^-) and solid phase (TOC, total Fe, total S, total Mn, AVS, microbial biomass C, density of living and dead roots, sand percentage and sequential extraction of Fe) analysis were undertaken in different soil profiles under mangrove vegetation from São Paulo State (Guarujá and Cananéia) to assess Fe and S biogeochemistry. The evidences presented in this study indicate that pedogenic processes (addition of organic material; translocation of Fe^{2+} and mineral particles; transformation of elements such as Fe and S) have occurred in mangrove substrates and that these substrates are more properly referred to, understood and studied as soils and not sediments. Results also evidence that pyrite and AVS oxidation is taking place in response to plants and macro-fauna activity and that the seasonal cycle of Fe and S biogeochemistry is mostly ruled by plants and macro-fauna. Results indicate important differences between physicochemical conditions of the pore water in the vegetated (soils) and non-vegetated (sediment) zones, which are related to the faster dynamics of the biogeochemical soil processes caused by the effect of plants (oxidation, liberation of the exudates by the roots). Our data also show that the contribution and intensity of each process coupled to organic matter mineralization in mangrove soils may vary significantly between the distinct physiographic positions. These variations are generated by physiographic positions effects on frequency and duration of tidal flooding and grain size composition of soils. In this context, the occurrence, or dominance, of one process over the others, affects, in a significant way, pore water and solid phases chemistry

Keywords: mangrove soils, pedogenesis, Fe and S geochemistry, root activity, bioturbation, spatial and seasonal variations.

1 INTRODUÇÃO

Formados às margens de baías, enseadas, barras, desembocaduras de rios, lagunas e reentrâncias costeiras, onde ocorra o encontro das águas dos rios com o mar, encontram-se os manguezais. Dominados por espécies vegetais típicas, adaptadas a um substrato periodicamente inundado pelas marés, com grandes variações de salinidade (MACIEL, 1991), os manguezais desempenham importante papel ecológico, social e econômico à medida que são responsáveis pela manutenção de ambientes localizados fora de seus limites (SCHAEFFER-NOVELLI, 1991) e à medida que sua fauna e a flora se constituem em fontes de alimento e subsistência para as populações humanas ribeirinhas, além de oferecerem recursos geradores de divisas para o país (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999).

Figura 1.1- Ilustração representando algumas das principais espécies vegetais encontradas no manguezal (1: *Spartina* spp.; 2: *Rhizophora mangle*; 3: *Avicenia schaueriana*; 4: *Laguncularia racemosa*; 5: *Hibiscus tiliaceus*; 6: *Acrosticum aureum*) assim como algumas espécies de caranguejos (7: *Ucides cordatus* e, no detalhe (8), *Uca thayeri*). Modificada pelo autor de Cebimar (2005)

Estes ecossistemas se encontram, predominantemente, na região limitada pelos trópicos, sendo sua região de maior desenvolvimento estrutural nas imediações da linha do Equador, onde há predominância de elevadas temperaturas, taxas de precipitação e amplitudes de marés. No Brasil, este ecossistema é encontrado em quase toda a extensão do litoral, desde o Amapá até

Santa Catarina (YOKOYA, 1995) cobrindo uma área de cerca de 25.000km² (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 2000). No Estado de São Paulo, especificamente, seus solos ocupam 231,22km² (LAMPARELLI, 1998).

Devido sua posição de transição entre o continente e o mar, os manguezais têm sido estudados pelas mais diversas áreas do conhecimento científico como, por exemplo, biologia, oceanografia, ecologia e geologia. Entretanto, ainda são poucos os estudos encontrados acerca dos solos de mangue.

De acordo com Cintrón e Schaeffer-Novelli (1983), os solos desses ecossistemas, por estarem em ambientes de baixa energia, apresentam predominância das frações mais finas (argila e silte), elevadas quantidades de matéria orgânica e sais solúveis em função do contato com o mar. Devido à decomposição da serapilheira e à saturação pela água, são solos anóxicos, de cores acinzentadas a negras e pouco consolidados.

A inundação a que são freqüentemente submetidos é responsável por importantes alterações físico-químicas nestes solos. Alterações estas que causam: a queda do potencial redox, o aumento dos valores de pH, mudanças drásticas no equilíbrio de minerais e na dinâmica de elementos como o ferro e o enxofre (PONNAMPERUMA, 1972).

Em função do alagamento, a taxa de difusão do oxigênio no solo sofre uma diminuição de cerca de 10.000 vezes, tornando-se muito inferior à demanda microbiana para oxidação da matéria orgânica. A decomposição desta passa, então, a ocorrer através de microorganismos anaeróbios e às custas de outros receptores de elétrons que não o O₂, seguindo-se a seguinte sequência termodinâmica: NO₃⁻, Mn⁴⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻, CO₂ (metanogênese), N₂ e H⁺. (FROELICH, 1979; SCHULZ, 2000).

Segundo Hill (1981), a combinação dos elevados conteúdos de matéria-orgânica e enxofre com a condição anaeróbia, as fontes de Fe reativo (via aportes de sedimentos inorgânicos) e as fontes de SO₄²⁻ prontamente disponíveis, faz dos solos de mangue um ambiente propício à ocorrência da redução bacteriana do sulfato (RBS). Durante este processo, a maior parte do sulfeto gerado irá se precipitar sob a forma de sulfetos de ferro, podendo ocorrer a formação de minerais autigênicos pouco estáveis, como a greigita (Fe₃S₄) e a mackinawita (FeS), constituintes da fração AVS (sulfetos voláteis em meios ácidos), ou então, a síntese da pirita (FeS₂) considerada como o produto final, e mais estável, do processo de RBS (HOWARTH; MERKEL, 1984; BREEMEN; BUURMAN, 1998). Na ausência de ferro livre, o sulfeto gerado pode ainda

se difundir para camadas superficiais e ser re-oxidado a sulfato, através de uma cadeia química e biológica complexa envolvendo elementos que atuem como receptores de elétrons (O_2 , Mn^{4+} , NO_3^- , e Fe^{3+}).

Devido a RBS ser considerada como a forma de respiração preponderante nestes locais, os compostos de ferro e enxofre são tidos como de importância chave para os ciclos biogeoquímicos ativos nestes ambientes (MACKIN; SWIDER, 1989).

Deve-se ter em conta, entretanto, que a condição geoquímica dos solos de mangue é submetida a variações incessantes em função da amplitude das marés, das diferentes estações climáticas (influência sobre o aporte de matéria orgânica, sedimentos continentais pelas chuvas etc) e da atividade da fauna e da flora, podendo ser ora redutoras e ora oxidantes.

De fato, a presença e atividade das plantas em ambientes de mangue têm sido indicadas na literatura como um dos fatores responsáveis pelas variações redox nestes ambientes. Inúmeras evidências indicam que as espécies de mangue são capazes de oxidar suas rizosferas através da translocação do oxigênio absorvido nas porções superficiais do solo até as estruturas radiculares localizadas em subsuperfície, permitindo sua difusão para o solo do entorno (MCKEE, 1993; MCKEE et al., 1988). Estudos sugerem ainda que espécies distintas de mangue, dotadas de estruturas radiculares distintas, não devem possuir a mesma capacidade de alterar a físico-química dos solos (GLEASON et al., 2003). A vegetação pode ainda vir a alterar o equilíbrio físico-químico destes solos por meio da liberação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (exudatos radiculares) os quais servem como uma fonte de energia de alta qualidade e, portanto, prontamente disponível à decomposição pelos microorganismos.

A atividade da fauna que habita estes ambientes (em especial os caranguejos) também pode exercer considerável influência sobre as condições biogeoquímicas de seus solos. A fauna afeta o equilíbrio físico-químico dos solos através do retrabalhamento de suas partículas durante a busca por alimento ou pela própria ingestão deste material. Esta bioturbação e construção de canais biológicos têm um grande efeito sobre a biogeoquímica dos solos devido ao transporte de matéria orgânica não-decomposta para as camadas sub-superficiais e à transferência de compostos reduzidos para regiões oxidantes (HINES; JONES, 1985). A bioturbação afeta ainda a físico-química dos solos a partir do momento em que rompe a zanação vertical dos processos biogeoquímicos (ALLER; YINGST, 1985). Isto resulta em porções oxidadas e/ou microsítios oxidados dispostos em sub-superfície em função da disposição dos canais biológicos. Neste

sentido, elementos sensíveis a mudanças nas condições redox (por exemplo, ferro e enxofre), ao serem oxidados ou reduzidos, têm sua dinâmica alterada como resultado da atividade biológica podendo sofrer incrementos ou diminuições em suas concentrações na água intersticial (HINES et al., 1984) e nas diversas frações da fase sólida.

No caso da sazonalidade, alguns estudos recentes têm evidenciado que seu controle sobre fatores como a temperatura, disponibilidade e qualidade de matéria orgânica, distribuição e intensidade das chuvas, tem efeito direto sobre o metabolismo dos solos destes ambientes e, conseqüentemente, sobre suas condições biogeoquímicas (ALONGI et al., 2000; KRISTENSEN et al., 2000).

De acordo com o tipo e a intensidade das alterações produzidas por estes fatores sobre as condições físico-químicas do meio, diferentes processos ligados à degradação da matéria orgânica, que não a RBS, podem passar a ocorrer nos solos de mangue, incluindo a respiração aeróbia (ALONGI et al., 2001) e a respiração subóxica (KRISTENSEN et al., 2000).

Sob condições subóxicas, a redução dos óxidos e oxidróxidos de ferro passa a dominar o processo de degradação da matéria orgânica nestes solos, gerando altas concentrações de Fe^{2+} na água intersticial, o qual pode precipitar sob a forma de carbonatos, fosfatos e sulfetos, ou sofrer nova oxidação promovendo a síntese de ferrihidrita, lepidocrocita e goetita (CANFIELD et al., 1993). Por outro lado, sob condições óxicas a mineralização da matéria orgânica passa a ocorrer na presença de oxigênio, promovendo a oxidação das frações piríticas e AVS e quedas bruscas nos valores de pH destes solos.

As frações AVS e pirítica, em particular, têm recebido especial atenção devido à capacidade que possuem de controlar a biodisponibilidade de metais traço em solos de mangue (DI TORO et al., 1992; COOPER; MORSE, 1998; LEE et al., 2000; OTERO; MACÍAS, 2002).

A exemplo da relação existente entre estas frações e os metais traço, muito da dinâmica de outros poluentes, da gênese e do funcionamento dos solos de mangue pode ser compreendida através de um conhecimento mais detalhado da biogeoquímica do ferro e enxofre.

Sendo assim, o estudo do comportamento biogeoquímico das espécies de Fe e S em função da sazonalidade, profundidade, fisiografias e da atividade biológica (plantas e macrofauna) se mostra de grande valia, uma vez que permite a identificação das condições necessárias à formação e estabilidade das espécies minerais que se encontram intimamente ligadas a gênese dos solos de mangue.

Referências

ALLER, R.C.; YINGST, J.Y. Effects of the marine deposit-feeders *heteromastus filiformis* (Polychaeta), *Macoma balthica* (Bivalvia), and *Telling texana* (Bivalvia) on averaged sedimentary solute transporte, reactions rates, and microbial distribution. **Journal of Marine Research**, New Haven, v. 43, p. 615-645, 1985.

ALONGI, D.M.; TIRENDI, F.; CLOUGH, B.F. Below-ground decomposition of organic matter in forests of mangroves *Rhizophora stylosa* and *Avicennia marina* along the arid coast of Western Australia. **Aquatic Botany**, Amsterdam, v. 68, p. 97-122, 2000.

ALONGI, D.M.; WATTAYAKORN, G.; PFITZNER, J.; TIRENDI, F.; ZAGORSKIS, I.; BRUNSKILL, G.J.; DAVIDSON, A.; CLOUGH, B.F. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 179, p. 85– 103, 2001.

BREEMEN, N.V.; BUURMAN, P. **Soil formation**. Dordrecht: Kluwer, 1998. 376 p.

CANFIELD, D. E.; THAMDRUP, B.; HANSEN, J.W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 57, p. 3867-3883, 1993.

CENTRO DE BIOLOGIA MARINHA (CEBIMAR). Disponível em:
<http://www.usb.br/cebimar/artigos/mangue.html>. Acesso em: 11 dez. 2005.

CINTRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Introduccion a la ecologia del manglar**. Montevideo: Oficina Regional de Ciencia y Tecnología de la Unesco para América Latina y el Caribe, 1983. 109 p.

COOPER, D.C.; MORSE, J.W. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 32, p. 1076-1078, 1998.

DI TORO, D.M.; MAHONY, J.D.; HANSEN, D.J.; SCOTT, K.J.; CARLSON, A.R.; ANKLEY, J.T. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 26, p. 96-101, 1992.

FROELICH, P.N.; KLINKHAMMER, G.P.; BENDER, M.L.; LURDTKE, N.A.; HEATH, G.R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D.; HARTMAN, B.; MAYNARD, V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. **Geochimica ed Cosmochimica Acta**, Londres, v. 43, p. 1075-1090, 1979.

GLEASON, S.M.; EWEL, K.C.; HUE, N. Soil redox conditions and plant–soil relationships in a micronesian mangrove forest. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Londres, v. 56, p. 1065–1074, 2003.

HILL, D.E. Soils in tidal marshes of northeast. **Soil Science**, Washington, v. 133, p. 298-304, 1982.

HINES, M.E.; LYONS, W.B.; ARMSTRONG, P.B.; OREM, W.H.; SPENCER, M.J.; GAUDETTE, H.E. Seasonal metal remobilization in the sediments of Great Bay, New Hampshire. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 15, p. 173-187, 1984.

HINES, M.E; JONES, G.E. Microbial biogeochemistry in the sediments of Great Bay, New Hampshire. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Londres, v. 20, p. 729-742, 1985.

HOWARTH R.W.; MERKEL S. Pyrite formation and the measurement of sulfate reduction in salt marsh sediments. **Limnology Oceanography**, Baltimore, v. 29, p. 598-608, 1984.

KRISTENSEN, E.; ANDERSEN, F.O.; HOLMBOE, N.; HOLMER, M.; THONGTHAM, N. Carbon and nitrogen mineralization in sediments of the Bangrong mangrove area, Phuket, Thailand. **Aquatic Microbial Ecology**, Oldendorf Luhe, v. 22, p. 199–213, 2000.

LAMPARELLI, C.C. **Mapeamento dos ecossistemas costeiros do Estado de São Paulo**. São Paulo: Cetesb, 1998, 108 p.

LEE, J.S.; LEE, B.G.; LUOMA, S. N.; CHOI, H. J.; KOH, C.H.; BROWN, C. L. Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 34, p. 4511-4516, 2000.

MACIEL, N.C. Alguns aspectos de ecologia do manguezal. In: CONGRESSO PERNAMBUCANO DE RECURSOS HÍDRICOS, 3., 1991, Recife. **Resumos...** Recife: Companhia Pernambucana de Controle da Poluição Ambiental e de Administração dos Recursos Hídricos, 1991. p. 9-37.

MACKIN, J.E.; SWIDER, K.T. Organic matter decomposition pathway and oxygen consumption in coastal marine sediments. **Journal of Marine Research**, New Haven, v. 47, p. 681-716, 1989.

MCKEE, K.L. Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution-reciprocal effects ? **The Journal of Ecology**, Oxford, v. 81, p. 477-487, 1993.

MCKEE, K.L.; MENDELSSOHN, I.A.; HESTER, M.W. Reexamination of pore water sulfide concentrations and redox potentials near the aerial roots of *Rhizophora mangle* and *Avicennia germinans*. **American Journal of Botany**, Columbus, v. 75, p. 1352-1359, 1988.

OTERO, X.L.; MACÍAS, F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 61, p. 247-268, 2002.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soil. **Advances in Agronomy**, New York, v. 24, p. 29-96, 1972.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezais Brasileiros**. 1991. 42 p. Tese (Livre-Docência em Oceanografia Biológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP/IO, 1999. 56 p.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CINTRÓN-MOLERO, G.; SOARES, M. L. G.; DE-ROSA, T. Brazilian mangroves. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, Ontario, v. 3, p. 561-570, 2000.

SCHULZ, H.D. Redox Measurements in Marine Sediments. In: SCÜRING, J.; SHULZ, H.D.; FISCHER, W.R.; BÖTTCHER, J.; DUIJNISVELD, W.H.M. (Ed.). **Redox: Fundamentals Processes and Applications**. Berlin: Springer, 2000. Kap.19, p. 235-246.

YOKOYA, N. S. Distribuição e origem. In: SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (Ed.). **Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar**. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 1995. cap.2, p. 9-12.

2 O SUBSTRATO DOS MANGUES É SOLO OU SEDIMENTO ? ESTUDO DE CASO EM MANGUEZAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Resumo

O substrato dos mangues é solo ou sedimento? Estudo de caso em manguezais do Estado de São Paulo

Na literatura nacional e internacional, incluindo trabalhos recentes, é freqüente a referência ao substrato de ambientes estuarinos, influenciados pela maré e que suportam plantas superiores, como sedimentos. Marcadamente, trabalhos de geoquímica de superfície ou de contaminação desses ambientes, assim se referem ao que os pedólogos chamariam de solo. Com o objetivo de evidenciar a ação de processos pedogenéticos (adições, translocações, transformações e perdas) nesse substrato, análises morfológicas, químicas e mineralógicas foram realizadas em diferentes perfis sob vegetação de mangue em dois manguezais do Estado de São Paulo. A partir dos resultados morfológicos, químicos e de análises complementares (difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura acoplada a microanálise de raios-X por espectrometria de energia dispersiva) foram caracterizados perfis representativos nas duas áreas de estudo. São evidentes os seguintes processos pedogenéticos: adição de matéria orgânica (formação de horizonte hístico); translocação de Fe^{2+} e de partículas minerais (pedoturbação) e a transformação de elementos como ferro (gleização) e enxofre (piritização). Os solos estudados foram classificados nas subordens dos Organossolos Tiomórficos e Gleissolos Tiomórficos. Com base nas evidências obtidas neste estudo se conclui que os substratos de mangue devem ser denominados, entendidos e estudados como solos e não como sedimentos. Tratar estes substratos como sedimento e não como solo pode supor uma abordagem simplificada dos processos atuantes e/ou a subestimação das interações possíveis. Apesar de parecer apenas uma questão de caráter semântico, a denominação e o estudo destes substratos como solos auxilia, em muitos aspectos, o entendimento de sua dinâmica e funcionamento.

Palavras-chave: sedimentos de mangue; solos de mangue; pedogênese; diagênese

Abstract

Are mangrove substrates sediment or soil? A study case of mangroves from São Paulo State

Estuarine deposits, which serve as substrates for plant growth, are frequently referred to in the literature as sediments, especially in papers involving geochemistry and environmental studies, although pedologists (soil scientists) call such substrates soils. Morphological and analytical data from several substrate profiles from two mangrove forest of the Brazilian state of São Paulo were examined for evidence of pedogenic processes involving additions, losses, transfers or transformation of energy and matter. We selected some representative profiles based on analytical and morphological data supplemented with results from X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with an energy dispersive X-ray microanalysis system (EDS). The pedogenic processes identified include: addition of organic matter (formation of a histic epipedon); transfer of soluble iron (Fe^{2+}) and mineral particles (bioturbation); transformation of elements such as iron (gleization) and sulfur (sulfidization). Soils were classified as Typic Sulfihemists and Histic Sulfaquents. Our data indicates that mangrove forest substrates are more properly referred to, studied and understood as soils and not sediments. Treating such substrates as sediments instead of soils results in an oversimplification of the active processes, which occur in these environments, and an underestimation of the interactions, which may be taking place. Although it may appear to be solely a question of semantics as to whether we define the substrates occurring in mangrove forests as sediments or soils, denominating them as soils could help us to better understand how these environments function as a whole.

Keywords: mangrove sediments; mangrove soils; pedogenesis; diagenesis

2.1 Introdução

Manguezais são ecossistemas costeiros tropicais de grande importância ecológica cujo substrato lodoso, marcado pela inundação das marés, pobreza de oxigênio, abundância de nutrientes e variações de salinidade, suporta espécies vegetais típicas adaptadas a estas condições (SUGUIO, 1998; SCHAEFFER-NOVELLI, 1999). Em função de seu importante papel funcional e de sua posição de transição entre o ambiente marinho e terrestre, esses ecossistemas vêm sendo objeto de estudo das mais diversas áreas do conhecimento (biologia, oceanografia, ecologia, geologia), inclusive da pedologia. Entretanto, é comum no meio científico de modo geral e até mesmo entre pedólogos, a designação do substrato onde se desenvolve a vegetação de mangue como sedimento e não como solo.

Muitos são os autores que se referem ao substrato de ambientes estuarinos, que suportam plantas superiores, como sedimentos e assim o estudam (CORREDOR ; MORREL, 1994; MACKEY ; MACKAY, 1996; MADUREIRA et al., 1997; CLARK, 1998; CLARK et al., 1998; TAM ; WONG, 1998). Em grande parte, a pequena quantidade de trabalhos realizados na área de pedologia acerca da gênese e classificação de solos de ambientes estuarinos no Brasil (LIMA ; COSTA, 1975; LEPSCH et al., 1983; SILVA ; MATTOS, 1999; PRADA-GAMERO et al., 2004) e no mundo (GIANI et al., 1996; UKPONG, 1994) propicia a ausência de um consenso nesse sentido.

Sedimentos são definidos como depósitos de materiais minerais presentes na superfície terrestre, provenientes de qualquer meio (ar, água e gelo) e sedimentados sob condições normais de superfície (KRUMBEIN ; SLOSS, 1963, p. 93) enquanto a atual definição de solo (SOIL SURVEY STAFF, 1998) considera estes como “corpos naturais constituídos de partes sólidas (materiais minerais e orgânicos), líquidas e gasosas, que ocorrem na superfície terrestre, ocupam espaço e apresentam pelo menos uma das seguintes características: (i) consistem de seções aproximadamente paralelas (denominadas horizontes ou camadas) que se distinguem do material de origem, inicial, como resultado de adições, perdas, translocações e transformações de energia e matéria e/ou (ii) têm a habilidade de suportar o desenvolvimento do sistema radicular de espécies vegetais, em um ambiente natural”. A definição acima considera como solo todo corpo natural capaz de sustentar o desenvolvimento do sistema radicular de plantas superiores e que contenha matéria viva, mesmo que este não possua seções diferenciadas pela ação de processos genéticos (camadas e horizontes). Assim, para um material ser considerado como solo este deve conter matéria viva (SOIL SURVEY DIVISION STAFF, 1993).

A definição de solo adotada pela Soil Taxonomy foi alterada em 1998 de modo que incluísse solos permanentemente submersos por uma coluna d'água de até 2.5m que suportam extensas áreas de vegetações submersas. Esta mudança resultou de evidências da ação de processos pedogenéticos nestes ambientes subaquáticos (DEMAS ; RABENHORST, 1999; DEMAS ; RABENHORST, 2001; BRADLEY ; STOLT, 2003).

Partindo-se da hipótese de que processos pedogenéticos se encontram ativos e são responsáveis pela formação de solos em ambientes de mangue os objetivos deste trabalho foram reunir evidências da ocorrência de processos pedogenéticos em substratos de dois manguezais do Estado de São Paulo assim como contribuir para um consenso na denominação destes substratos.

2.2 Desenvolvimento

2.2.1 Material e métodos

2.2.1.1 Áreas de estudo

Para o estudo foram amostradas duas áreas sob vegetação de mangue (Figura 2.1), sendo uma localizada no Rio Crumahú (A1), na região da Baixada Santista (Guarujá-SP) e a outra na Ilha de Pai Matos (A2) situada na região de Cananéia (litoral sul do estado de São Paulo). A temperatura média anual nas duas áreas é de 21 °C e a precipitação média varia entre 2000 e 2200 mm/ano para A1 e A2, respectivamente. A geologia de A1 se caracteriza pela presença de depósitos flúvio-marinhos, cercada a oeste por depósitos aluviais, coluviais e marinhos e a leste por Esporões da Serra do Mar, formados por rochas graníticas e gnáissicas (KUTNER, 1964). O embasamento rochoso da região A2 é de idade Pré-cambriana e de origem metamórfica constituindo-se de rochas como filitos, micaxistos e gnaisses (SOUZA et al., 1996).

Figura 2.1 – Localização das áreas de estudo na Baixada Santista (Área 1, A1) e no litoral sul do estado de São Paulo (Área 2, A2)

A vegetação em A1 é dominada pelas espécies de mangue *Rhizophora mangle* e *Avicennia schauerianna*, a última aparecendo especialmente nos locais distantes das concentrações urbanas de Morrinhos e Vila Zilda. Nas proximidades destes bairros extensas áreas de mangue foram irregularmente ocupadas. Na atualidade, o rio Crumahú apresenta um caso grave de eutrofização, gerado pela disposição de efluente doméstico não-tratado, responsável por impactos sobre a fauna (caranguejos) e a flora do manguezal. Nas imediações do ponto de descarga do efluente a vegetação é dominada pela samambaia do mangue *Acrostichum aureum* (Família Pteridaceae, da ordem *Filicales*) que se constitui em uma das poucas espécies capazes de se desenvolver em ambientes de transição para as terras firmes, estando ainda geralmente associada a áreas impactadas pela ação antrópica (SUGIYAMA, 1995). Em A2 uma faixa de substrato vegetada pela gramínea *Spartina alterniflora* e uma não-vegetada foi estudada com o intuito de se avaliar o papel da atividade biológica (plantas) sobre os processos de formação dos solos. Os dois pontos de amostragem (vegetado e não-vegetado) se encontravam próximos (< 3 m) um do outro (Figura 2.2).

Figura 2.2 – Imagem da área de estudo na Ilha de Pai Matos (A2) mostrando os dois pontos de substrato amostrados: faixa vegetada (A) e não-vegetada (B)

2.2.1.2 Amostragem e procedimentos analíticos

Em A1 a amostragem foi realizada em duas transeções de 150 m de comprimento localizadas no curso superior (Transeção 1, T1) e inferior (Transeção 2, T2) do rio. O espaçamento adotado entre os pontos de coleta em T1 e T2 foi de 10 e 30 metros, respectivamente. Outros 15 pontos-controle (PC), distribuídos ao longo do rio, foram amostrados para a avaliação de uma possível variabilidade no substrato (Figura 2.3). As amostras foram coletadas na maré baixa com um amostrador especial para substratos inundados (tubo cilíndrico de inox semi-aberto com 0,07 m de diâmetro e 0,9 m de comprimento), nas profundidades de 0-0,2, 0,3-0,5 e 0,6-0,8 m. Em A2 foram coletadas seis amostras com tubos de PVC (0,05 m de diâmetro e 0,5 m de comprimento) em cada ponto de amostragem (substratos vegetado e não-vegetado). A coleta foi realizada dentro de uma área de 1m², com o intuito de se evitar variações espaciais. Os tubos com amostra foram fechados hermeticamente, mantidos sob refrigeração (aproximadamente 4 °C) e transportados em posição vertical até o laboratório. No laboratório as amostras foram seccionadas (0-0,03m, 0,03-0,06m, 0,06-0,1m, 0,1-0,15m, 0,15-0,2m, 0,2-0,25m,

0,25-0,3m, 0.3-0,35m) e mantidas congeladas até o momento da análise. O potencial de oxidação-redução (Eh) e pH de todas as amostras foram medidos no campo com aparelhos portáteis. As leituras finais de Eh, obtidas com um eletrodo de platina, foram corrigidas pela adição do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV) enquanto as leituras de pH foram obtidas com um eletrodo de vidro calibrado com soluções padrão de pH 4,0 e 7,0. As medidas foram tomadas depois de decorridos vários minutos de equilíbrio entre as amostras e os eletrodos.

Figura 2.3 – Imagem da área de estudo no Rio Crumahú (Guarujá – SP) mostrando os pontos de substrato amostrados (transeções e pontos controle)

No laboratório as amostras foram secas ao ar, passadas por peneiras de abertura de malha de 2,0 mm e armazenadas para posterior análise. Para se estimar a salinidade das amostras obteve-se o extrato de saturação e determinou-se a condutividade elétrica (CE) com condutivímetro digital. Para a realização das análises químicas as amostras passaram pela eliminação prévia dos sais solúveis (lavagem das amostras com álcool etílico a 60%), segundo

metodologia proposta pela Embrapa (1997). Os valores de pH em água ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) foram determinados em suspensões de terra fina seca ao ar (TFSA) na proporção solo-água de 1:2,5. Os teores de carbono orgânico total (COT) foram determinados por combustão seca em um analisador elementar (Leco CNH-1000) após a eliminação de carbonatos com HCl 6N. Os teores de fósforo, cálcio, magnésio, sódio e potássio foram obtidos pelo método da resina trocadora de íons (RAIJ ; QUAGGIO, 2001). Após a obtenção do extrato o fósforo foi determinado por colorimetria, o cálcio e magnésio por espectrometria de absorção atômica e o potássio e sódio por fotometria de emissão de chama. A acidez potencial ($\text{H}+\text{Al}$) foi determinada com solução de acetato de cálcio 1 mol L^{-1} a pH 7,0 e posterior titulação com hidróxido de amônio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ (RAIJ ; QUAGGIO, 2001). A capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0 foi calculada pela soma de Ca, Mg, K, Na e $\text{H}+\text{Al}$ (RAIJ et al., 2001). Para a determinação da distribuição de partículas as amostras passaram por um tratamento prévio para a eliminação de matéria orgânica (peróxido de hidrogênio) e foram analisadas pelo método do hidrômetro (GEE ; BAUDER, 1986) fazendo uso de métodos físicos (agitação) e químicos para dispersão ($0,015 \text{ mol L}^{-1} (\text{NaPO}_3)_6 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$). A mineralogia da fração argila ($< 2\mu\text{m}$) foi estudada por difratometria de raios-X (DRX) em um Difrátômetro Philips PW no intervalo de 3° a $65^\circ 2\theta$ com velocidade $0,02^\circ \theta/\text{seg}$. De acordo com a metodologia proposta por Jackson (1969) as amostras foram preparadas e analisadas sob cinco condições: saturação com K, saturação com Mg, saturação com Mg e tratamento com etileno glicol, aquecimento a 110, 350 e 550°C . Imagens em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL-5600LV acoplado a um sistema de microanálise de raios-X por espectrometria de energia dispersiva (EDS). Para a extração da água intersticial, sub-amostras (4°C) de cada secção do substrato foram acondicionadas em tubos de polipropileno de 50mL, purgadas com N_2 e centrifugadas a 10.000 rpm durante 30 min. O pH da água intersticial foi determinado imediatamente após a extração e uma alíquota foi utilizada para a obtenção dos teores de sulfeto dissolvido, medidos por colorimetria (670 nm) através do método azul de metileno de Cline (1969).

Para a extração seqüencial das formas de Fe foi utilizada uma combinação das metodologias propostas por Tessier et al. (1979), Fortin et al. (1993) e Huerta-Díaz e Morse (1990). A combinação destes métodos permite diferenciar 6 frações definidas como:

- (F1) *Fe trocável*: extraído com 30 mL de solução de MgCl_2 1M à pH 7,0 (ajustado com NaOH 0.1M), 30 minutos de agitação e centrifugação a 10.000 rpm (4 °C), durante 30 minutos;
- (F2) *Fe associado a carbonatos (F2)*: extraído com 30mL de solução de NaOAc 1M à pH 5,0 (ajustado com Ác. Acético concentrado), 5 horas de agitação e centrifugação sob as mesmas condições da etapa anterior;
- (F3) *Fe associado à ferridrita (F3)*: extraído com 30 mL de solução de hidroxilamina 0,04M + Ác. Acético 25% (v/v), 6 horas de agitação a 30 °C e centrifugação;
- (F4) *Fe associado à lepidocrocita (F4)*: extraído com 30 mL de solução de hidroxilamina 0,04M + Ác. Acético 25% (v/v), 6 horas de agitação a 96 °C e centrifugação;
- (F5) *Fe associado a óxidos de Fe cristalinos (goethita, hematita) (F5)*: extraído com 20 mL de solução de citrato de sódio 0,25M + bicarbonato de sódio 0,11M e 3g de ditionito de sódio, 30 minutos de agitação a 75 °C e centrifugação;
- (F6) *Fe associado à pirita (F6)*: extraído com HNO_3 concentrado, 2 horas de agitação, centrifugação e posterior lavagem do resíduo com 15 ml de água ultrapura (adicionado ao volume inicial de ácido).

Antes de se proceder à extração da fração pirítica, as amostras foram mantidas sob agitação durante 16 horas com 30 mL de HF 10 M para eliminar o Fe associado aos silicatos e, posteriormente, durante 2 horas com 10 mL de H_2SO_4 concentrado para eliminar a porção associada à matéria orgânica. Entre cada extração o resíduo foi lavado duas vezes com 20 mL de água ultrapura desoxigenada.

O grau de piritização do Fe (DOP) foi determinado segundo a eq. (1) representada a seguir.

$$\text{DOP (\%)} = (\text{Fe pirítico} / \text{Fe reativo} + \text{Fe pirítico}) \times 100 \quad (1)$$

Esta equação estabelece a porcentagem de Fe incorporada na fração pirítica (BERNER, 1970). No presente trabalho o Fe reativo (que pode reagir com sulfetos para formar pirita) é considerado como os oxidróxidos amorfos e pouco cristalinos (OTERO; MACIAS, 2002).

Para a quantificação da massa de raízes (vivas e mortas) as amostras foram lavadas utilizando peneiras com abertura de malha de 0,5 mm para se separar o material mineral das raízes. A separação entre raízes vivas e mortas foi realizada a olho com posterior secagem do material até peso constante (80°C).

Foram ainda realizadas as seguintes determinações complementares para uma caracterização mais detalhada dos substratos e sua classificação de acordo com o SIBCS (EMBRAPA, 1999): cor Munsell, cor do extrato de pirofosfato de sódio (LYN et al., 1974), determinação de porcentagem de fibras, teste de incubação para constatação da presença de materiais sulfídricos (EMBRAPA, 1999). Quatro perfis (A, B, C e D) representativos de A1 foram selecionados com base em suas características físico-químicas e morfológicas (Figura 2.3).

2.2.1.3 Análises estatísticas

As diferenças entre os pontos vegetados e não-vegetados (A2) foram testadas utilizando-se a análise de variância (ANOVA). A diferença estatística entre grupos foi determinada por meio do teste de comparação de médias de Tukey. As correlações apresentadas foram determinadas pelo cálculo do coeficiente de correlação de Spearman. Todas as análises foram realizadas fazendo uso do programa Sygmastat 3.1 (SYSTAT, 2004).

2.2.2 Resultados

2.2.2.1 Dados morfológicos e classificação dos solos

Os dados químicos (Tabela 2.1), morfológicos e complementares (Tabela 2.2) dos perfis representativos de A1 foram utilizados na classificação destes solos. Os quatro perfis estudados apresentaram características morfológicas similares, especialmente em superfície, onde foi encontrado um intenso acúmulo de material orgânico. A deposição de material vegetal proveniente da vegetação do mangue, associada à decomposição de raízes mortas e às condições hidromórficas, promoveu a formação de horizontes hísticos ($\% \text{ de C} \geq 8 + (0,067 \times \% \text{ argila})$) espessos e característicos nos quatro perfis representativos (A, B, C e D). No caso do perfil C, o acúmulo de matéria orgânica foi igualmente intenso e suficiente para a formação do horizonte hístico. Entretanto, seu enquadramento na ordem dos Gleissolos deveu-se ao fato de seu horizonte H não atingir a espessura exigida (40 cm) para a ordem dos Organossolos (EMBRAPA, 1999).

Tabela 2.1 - Resultados das análises químicas para fins de classificação dos perfis representativos (A, B, C e D) da área de estudo A1

Horizontes	Prof.	pH	COT	Na	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	CTC efetiva	V	Saturação por Na	CE
	<i>m</i>	<i>H₂O</i>	%	----- <i>cmol_c Kg⁻¹</i> -----									%	%	<i>dSm⁻¹</i>
<i>A – Organossolo TiomórficoFíbrico típico</i>															
Hjo ₁	0-0,2	5,7	19	11,0	0,9	6,3	4,4	nd	10,0	22,7	32,7	22,7	69	34	21,56
Hjo ₂	0,3-0,5	5,4	17	12,2	1,1	7,1	4,6	0,1	10,9	25,0	35,9	25,1	70	34	20,27
Hjo ₃	0,6-0,8	5,7	19	7,00	1,0	5,1	4,5	1,0	8,8	17,6	26,4	18,6	67	26	20,68
<i>B – Organossolo Tiomórfico Hêmico típico</i>															
Hjo ₁	0-0,2	5,8	16	13,0	1,2	7,3	4,6	1,0	7,9	26,1	34,0	27,1	77	38	22,40
Hjo ₂	0,3-0,5	6,3	17	12,0	1,1	6,9	4,7	1,0	7,8	24,7	32,5	25,7	76	37	23,73
Cg ₁	0,6-0,8	6,0	14	13,0	1,0	6,1	4,4	nd	7,8	24,5	32,3	24,5	76	40	24,04
<i>C – Gleissolo Tiomórfico Hístico sódico</i>															
Hj ₁	0-0,2	5,5	16	8,20	1,2	7,1	4,6	2,0	9,3	21,1	30,4	23,1	69	27	23,92
Cg ₁	0,3-0,5	5,4	7	16,4	1,4	6,6	4,8	1,0	8,7	29,2	37,9	30,2	77	43	22,56
Cg ₂	0,6-0,8	6,4	4	6,70	1,2	6,0	4,6	nd	2,7	18,5	21,2	18,5	87	32	20,07
<i>D – Organossolo Tiomórfico Hêmico típico</i>															
Hjo ₁	0-0,2	6,2	25	15,4	0,9	7,4	4,3	nd	8,0	28,0	36,0	28,0	78	42	25,62
Hjo ₂	0,3-0,5	6,1	24	14,8	0,8	5,7	4,1	nd	7,0	25,4	32,4	25,4	78	46	25,13
Cg ₁	0,6-0,8	6,3	14	12,0	1,1	6,4	4,6	nd	7,3	24,1	31,4	24,1	77	38	24,02

Tabela 2.2 - Resultados das análises morfológicas e complementares para fins de classificação dos perfis representativos (A, B, C e D) da área de estudo A1

Horizontes	Prof.	Argila	Classes texturais	Cor	Fibra	Cor	Material Sulfídrico	Queda pH	
	<i>m</i>	%		<i>Munsell</i>	<i>esfregada (%)</i>	<i>Na-pirofosfato</i>	<i>pH Inicial</i>	<i>pH Final</i>	<i>pH_i - pH_f</i>
A – Organossolo Tiomórfico Fíbrico típico									
Hjo ₁	0-0,2	33	franco-argilo-arenosa	2,5Y 2,5/1	40	10YR 7/2	5,0	4,3	0,7
Hjo ₂	0,3-0,5	39	franco-argilosa	GLEI N 2,5/	39	10YR 7/1	4,8	3,9	0,9
Hjo ₃	0,6-0,8	48	argilosa	GLEI N 2,5/	39	10YR 7/1	6,4	5,0	1,4
B – Organossolo Tiomórfico Hêmico típico									
Hjo ₁	0-0,2	37	franco-argilosa	2,5Y 3/1	17	10YR 6/2	5,8	5,2	0,6
Hjo ₂	0,3-0,5	61	muito argilosa	2,5 Y 3/1	24	10YR 6/2	5,6	4,0	1,6
Cgj ₁	0,6-0,8	73	muito argilosa	5Y 2,5/1	-	-	6,4	5,7	0,7
C – Gleissolo Tiomórfico Hístico sódico									
Hj ₁	0-0,2	36	franco-argilosa	2,5Y 3/1	-	-	5,5	5,5	-
Cgj ₁	0,3-0,5	37	franco-argilosa	GLEI N 2/	-	-	6,4	5,8	0,6
Cgj ₂	0,6-0,8	45	argilosa	GLEI N 3/	-	-	6,4	4,0	2,4
D – Organossolo Tiomórfico Hêmico típico									
Hjo ₁	0-0,2	26	franco-argilo-arenosa	2,5Y 3/1	32	10YR 8/1	5,4	4,5	0,9
Hjo ₂	0,3-0,5	27	franco-argilo-arenosa	2,5Y 3/1	32	10YR 8/1	5,1	4,8	0,3
Cgj ₁	0,6-0,8	48	argilosa	2,5Y 2/1	-	-	5,9	5,2	0,7

Os teores de carbono orgânico total (COT) encontrados variaram entre 4 e 25% com os maiores valores ocorrendo na camada superficial do perfil D. Como mostra a Figura 2.4, em todos os perfis os teores de COT decresceram em profundidade. Todas as camadas estudadas apresentaram a dominância de cores neutras ou próximas de neutras (cromas ≤ 1 e valores < 4) com a presença de mosqueados com matizes vermelho-amarelados (5YR) e pretos (5BG), provavelmente relacionados à presença de monulfetos de ferro (por exemplo, mackinawita). Os valores de CE variaram entre 25 e 20 dS m⁻¹ (Tabela 2.1) decrescendo em profundidade, com os menores valores ocorrendo nas camadas mais profundas. A elevada presença de sais solúveis, expressa pela condutividade elétrica no extrato de saturação, conferiu aos substratos o caráter sálico (CE ≥ 7 dS/m) assim com os elevados teores de sódio trocável evidenciaram a presença do caráter sódico ($100 \text{ Na}^+/\text{CTC} \geq 15\%$) (EMBRAPA,1999).

Figura 2.4 – Distribuição do carbono orgânico total (COT) em profundidade nos quatro perfis representativos da área A1

Além das semelhanças no epipedon dos substratos estudados (acúmulo de matéria orgânica, horizonte H), outra característica comum aos perfis representativos foi a presença do caráter tiomórfico. Todas as amostras de A1 (superficiais e sub-superficiais), quando incubadas a temperatura ambiente sob condições aeróbicas úmidas, mostraram um decréscimo de no mínimo 0.5 unidades de pH, indicando a presença de materiais sulfídricos (FeS₂) e justificando, portanto, o enquadramento taxonômico nas subordens Organossolos Tiomórficos (perfis A, B e D) e Gleissolos Tiomórficos (perfil C). Na Tabela 2.3 encontra-se a descrição detalhada de dois perfis representativos (perfil C: Gleissolo Tiomórfico e D: Organossolo Tiomórfico) de A1.

Tabela 2.3 – Descrição de dois perfis representativos (C e D) da área A1

Horizontes	Profundidade	Descrição: <i>Perfil C– Gleissolo Tiomórfico Hístico sódico</i>
Hj1	0-20cm	Preto-brunado (2,5Y 3/1, úmida); mosqueado pouco médio e distinto bruno-avermelhado (5YR 4/6); franco-argilosa; ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; raízes muitas, finas e muito finas, comuns médias e raras grossas.
Cgj1	20-50cm	Preto (GLEI N 2/, úmida); franco-argilosa; pegajosa e plástica; raízes poucas finas e muito finas.
Cgj2	50-80cm	Cinzentos-escuros (GLEI N 2/, úmida); mosqueado pouco pequeno e distinto preto (5BG) argilosa; muito pegajosa e plástica.
Hjo1	0-20cm	Descrição: <i>Perfil D – Organossolo Tiomórfico Hêmico típico</i> Preto-brunado (2,5Y 3/1, úmida); mosqueado pouco médio e distinto bruno-avermelhado (5YR 4/6); franco-argilo-arenosa; não-plástica e não-pegajosa; raízes muitas finas e muito finas, comuns médias e raras grossas; moderado conteúdo de fibras 32%
Hjo2	20-50cm	Preto-brunado (2,5Y 3/1, úmida); franco-argilo-arenosa; não-plástico e não-pegajoso; raízes muitas, finas e muito finas, comuns médias e raras grossas; moderado conteúdo de fibras 32%
Cgj1	50-80cm	Preto (2,5Y 2/1, úmida); argilosa; plástica e pegajosa; raízes poucas finas e muito finas.

As imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e seus respectivos espectros de microanálise de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) (Figura 2.5) confirmam a presença de frambóides característicos de pirita, a qual provavelmente consiste no principal componente do material sulfídrico nestes substratos. De fato estudos prévios evidenciaram a presença de sulfetos voláteis em meio ácido (AVS) nestes substratos, entretanto, com concentrações bastante inferiores às de pirita (Crumahú: pirita $400 \pm 100 \mu\text{g}^{-1}$; AVS $0.99 \pm 1.2 \mu\text{g}^{-1}$) (SOUZA-SILVA, 2005).

Figura 2.5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia framboidal da pirita e o espectro de EDS com os intensos picos de Fe e S

2.2.2.2 Distribuição de partículas e dados mineralógicos

A distribuição vertical das partículas em todos os perfis de A1 (Figura 2.6) indica a predominância da areia nas camadas superficiais, seguida de uma diminuição gradativa desta fração com a profundidade em detrimento de um aumento das frações silte e argila. Os difratogramas raios-X dos quatro perfis de A1 mostram que os substratos apresentam essencialmente a mesma mineralogia, constituída por caulinita, mica e um mineral do grupo da esmectita (Figura 2.7a). Alguns picos de jarosita foram também identificados, provavelmente devido à oxidação da pirita no momento da remoção da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio. Os perfis verticais das amostras tratadas com etileno glicol (Figura 2.7b) mostram um claro aumento na intensidade do pico de esmectita com a profundidade.

Figura 2.6 – Distribuição de partículas em profundidade nos perfis representativos da área A2

Figura 2.7 – (A) Difratoograma de raios-X de argila da camada superficial (0-0.2 m) do perfil representativo C (área A1). (M=mica; SM=esmectita; KK=caulinita); (B) variação vertical dos difratogramas das amostras de argila tratadas com etileno glicol no perfil C

As imagens de MEV e os espectros de EDS apresentados na Figura 2.8 demonstram a morfologia típica da esmectita (*honeycomb*) associada aos intensos picos de Si comparados aos de Al.

Figura 2.8 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia (*honeycomb*) da esmectita e o espectro de EDS com os intensos picos de Si e Al

2.2.2.3 Atributos físico-químicos

Em todos os perfis de A1 os valores de pH de campo se mostraram de moderadamente ácidos a praticamente neutros (6,1 a 7,0) (Figura 2.9), sendo o menor valor encontrado na camada superficial do perfil A (pH=6,1). A distribuição vertical destes valores de pH em todos os perfis foi marcada por um aumento deste atributo com a profundidade. Em contraste, os valores de Eh (Figura 2.9) se apresentaram maiores em superfície (-100 a +120 mV), apresentando um intenso decréscimo com a profundidade e se estabilizando entre -50 e -150 mV. Os maiores valores de Eh registrados em A1 foram encontrados nas camadas superficiais do perfil A.

O potencial de oxi-redução e os valores de pH encontrados em A2 variaram significativamente entre as parcelas vegetadas e não vegetadas. Na parcela não vegetada os valores de Eh se mantiveram sempre próximos de 0 mV, enquanto no substrato vegetado estes valores se apresentaram sempre superiores (exceto nas camadas de sub-superfície) e com maiores amplitudes (de +374 a -56). Os valores de pH encontrados para as duas parcelas apresentaram diferenças significativas ($P < 0,05$) entre si com valores variando de $7,91 \pm 0,37$ (não vegetada) a $7,49 \pm 0,31$ (vegetada) (Figura 2.9).

2.2.2.4 Especiação de ferro e enxofre

As maiores concentrações de espécies de ferro, especialmente Fe reativo (F1+F2+F3+F4), foram encontradas no substrato vegetado ($173,69 \mu\text{M}$ a $0,03\text{m}$). A concentração desta fração (Fe reativo) apresentou um intenso decréscimo com a profundidade ($31,66 \mu\text{M}$) (Figura 2.10a e b) e uma correlação altamente significativa com os valores de massa viva de raízes ($R=0,933$; $P < 0,001$, Figura 2.11). Os dados de grau de piritização (DOP) apresentados na Figura 2.10c evidenciam uma piritização mais acentuada no substrato sob vegetação ($28,4\% \pm 6,83$), quando comparado ao não vegetado ($20,8\% \pm 4,26$). A concentração de sulfetos dissolvidos apresentou o comportamento inverso, uma vez que os valores encontrados na água intersticial do substrato não vegetado ($9,70 \mu\text{M} \pm 6,15$) foram maiores do que os encontrados no substrato vegetado ($4,88 \mu\text{M} \pm 2,48$).

2.2.3 Discussão

2.2.3.1 Caracterização do ambiente físico-químico

A ocorrência de valores de pH mais ácidos nas camadas superficiais dos perfis em A1 (Figura 2.9) pode estar relacionada tanto à presença de ácidos orgânicos, tidos como de ocorrência comum em solos sob vegetação de mangue (PONNANPERUMA, 1972; TAM;WONG, 2000) como à oxidação de sulfetos (FeS_2 e FeS) promovida pela liberação de O_2 pela atividade das plantas e de microorganismos (Madureira et al., 1997). Valores de pH similares foram observados por Tam et al. (1995) e Marchand et al. (2003) em manguezais sob vegetação de *Avicennia*.

Figura 2.9 – Distribuição vertical dos valores de pH e Eh nos perfis das duas áreas de estudo

O padrão de distribuição vertical dos valores de Eh encontrado nos perfis (Figura 2.9) indicam uma diminuição da pressão de oxigênio com a profundidade o que parece estar relacionado a uma menor densidade de raízes em sub-superfície. Os maiores valores de pH encontrados no perfil A (especialmente nas camadas mais superficiais) refletem uma peculiaridade deste ponto em relação aos demais. Este perfil se encontra em um local onde a cobertura vegetal é composta quase que exclusivamente pela erva terrestre *Acrostichum aureum*. Esta pteridófito da ordem *Filicales*, mais comumente conhecida como samambaia do mangue, apresenta um sistema radicular intensamente ramificado que provavelmente lhe confere uma

maior capacidade de oxidar o substrato quando comparada à outra espécie dominante na área de estudo, no caso, *Rhizophora mangle*. Esta espécie, apesar de possuir lenticelas, estruturas que permitem a troca de O_2 e CO_2 entre a planta e o meio (COSTA, 1995), apresenta um sistema radicular menos ramificado e, portanto, capaz de colonizar um menor volume de substrato. Estudos prévios têm indicado que as espécies de mangue são capazes de oxidar suas rizosferas através da translocação do oxigênio absorvido nas porções superficiais do solo até as estruturas radiculares localizadas em subsuperfície, permitindo sua difusão para o solo do entorno (MCKEE et al., 1988; MCKEE, 1993) e que as diferentes espécies de mangue, dotadas de estruturas radiculares distintas, não apresentam a mesma capacidade de oxidar o substrato (GLEASON et al., 2003).

O efeito da atividade das plantas sobre a físico-química do substrato se torna ainda mais evidente em A2 quando são comparados os valores de pH e Eh encontrados nas parcelas vegetadas e não vegetadas. A presença e atividade das plantas foram os principais fatores responsáveis pelo aparecimento de condições mais oxidantes e ácidas (Figura 2.9), uma vez que as parcelas apresentam condições físicas e topográficas semelhantes. A presença da vegetação foi ainda responsável pelo surgimento de uma clara zonação das condições de oxi-redução no substrato vegetado, o qual apresentou camadas sob condições óxicas (0,1 m), sub-óxicas (0,3 m) e anóxicas (0,5 m), no mesmo perfil (Figura 2.9). Em contraste, no substrato não vegetado, as condições de oxi-redução se mostraram anóxicas em todas as camadas com um comportamento homogêneo ao longo de todas as profundidades. Estes resultados indicam que a distribuição unidirecional de atributos físico-químicos (Eh e pH) em profundidade está, geralmente, associada a áreas sem vegetação, enquanto que em substratos que suportam o sistema radicular de espécies vegetais (solos) uma clara zonação de oxi-redução deve ser encontrada em função das interações solo-planta. De fato, estudos recentes têm demonstrado que a *Spartina maritima* é capaz de alterar as propriedades físico-químicas dos substratos através da condução de oxigênio em profundidade (VALE et al., 1990; SUNDBY et al., 1998).

2.2.3.2 Processos pedogenéticos

2.2.3.2.1 Adições

Os processos pedogenéticos de adição envolvem aportes de material mineral via transporte aluvial e coluvial e, ainda, o aporte de material de origem orgânica (SIMONSON, 1959) estes processos foram estudados em solos de ambientes estuarinos por DEMAS e RABENHORST (1999), os quais destacaram como processos de adição, a ocorrência de aportes de material orgânico, mineral e biogênico. O principal processo de adição evidenciado nos substratos estudados foi o de material orgânico proveniente da vegetação do mangue e da decomposição de raízes mortas.

Com objetivo de identificar este processo de adição nos substratos, foram medidos os conteúdos de carbono orgânico total (COT) nas diferentes profundidades dos perfis estudados. (Figura 2.4). Foram encontrados valores altos em superfície seguidos de um decréscimo com a profundidade, comportamento que sugere a formação dos horizontes hísticos através do aporte de material orgânico proveniente da vegetação e da decomposição de raízes mortas e, portanto, evidencia a ação do processo pedogenético de adição. A média da massa de raízes mortas obtida de amostras superficiais (0-20 cm) de três diferentes pontos vegetados pela espécie *Rhizophora mangle* chegou ao valor de 10,01 t ha⁻¹. Esta elevada concentração da produção vegetal sob a forma de raízes pode ser o principal fator responsável pelos grandes acúmulos de matéria orgânica e, conseqüentemente, pela gênese dos horizontes hísticos nestes substratos. Os maiores conteúdos COT observados no perfil D (Figura 2.4) refletem o maior desenvolvimento do bosque de *Rhizophora* neste local. Esta diferença de estrutura da vegetação está relacionada a dois fatores: à maior distância deste perfil em relação ao ponto de descarga de esgoto doméstico e também à sua proximidade com o ponto de chegada da intrusão salina, onde o fluxo de água é mais intenso e as águas são mais ricas em nutrientes, conduzindo a um desenvolvimento mais vigoroso da vegetação (CINTRÓN; SCHAEFFER-NOVELLI, 1983).

2.2.3.2.2 Translocações

Evidências reunidas neste trabalho sugerem que dois processos de translocação estão ocorrendo nos perfis estudados: a translocação de formas dissolvidas de ferro e de material mineral pela ação da fauna do solo, em especial por caranguejos.

Um dos processos identificados nos substratos consiste na translocação com posterior precipitação de formas dissolvidas de ferro (Fe^{2+}) nas camadas superficiais. Este processo pôde ser identificado pelas elevadas quantidades de espécies de ferro encontradas no substrato vegetado ($249,29 \pm 13,57 \mu\text{M g}^{-1}$ nas camadas superficiais e $122,69 \pm 71,51 \mu\text{M g}^{-1}$ nas camadas de sub-superfície) quando comparadas àquelas encontradas no substrato não vegetado ($57,55 \pm 8,63 \mu\text{M g}^{-1}$), em A2 (Figura 2.10a e b).

Figura 2.10 – Dados de extração sequencial obtidos para os perfis de A2, mostrando a distribuição das diferentes formas de Fe em função da profundidade. (A) perfil vegetado por *Spartina* spp. (distribuição das espécies de Fe e densidade de raízes vivas); (B) perfil não vegetado (distribuição das espécies de Fe); (C) Grau de piritização (DOP) nos perfis vegetado e não vegetado

As camadas superficiais do substrato vegetado por *Spartina* mostram um claro enriquecimento em Fe (especialmente oxidróxidos) em relação às camadas de sub-superfície e ao perfil adjacente não vegetado (Figura 2.10a e b). De fato, estudos prévios têm demonstrado que estas espécies (*Spartina* spp.) são capazes de alterar de maneira intensa a geoquímica dos substratos que colonizam (MADUREIRA et al., 1997; SUNDBY et al., 1998). Sendo assim, cabe

ressaltar que estas espécies podem gerar um fluxo de água em direção às suas raízes, através de evapotranspiração. Durante este processo todo o Fe^{2+} , presente em elevadas quantidades na água intersticial, é translocado em direção à rizosfera onde a existência de condições mais oxidantes promove sua precipitação sob a forma de oxidróxidos. A correlação altamente significativa encontrada entre o Fe associado aos oxidróxidos e a densidade de raízes vivas (Figura 2.11) no perfil vegetado por esta espécie confirma esta hipótese. Em contraste, no substrato não-vegetado, a distribuição destas formas de Fe se dá de forma homogênea ao longo de todo o perfil sem nenhum tipo de variação com a profundidade.

Figura 2.11 – Correlação altamente significativa encontrada entre as formas de Fe-reativo (F3+F4+F5) e a densidade de raízes vivas

Outro processo pedogenético de translocação ativo nestes substratos é o da bioturbação. De acordo com Simonson (1959), a bioturbação consiste em um dos processos pedogenéticos de translocação de ocorrência mais comum nos solos. Devido às correntes de água dentro dos manguezais apresentarem uma ampla variedade de velocidades, as características granulométricas podem variar para uma mesma região. Por serem, de um modo geral, ambientes encerrados, protegidos e de baixa energia a sedimentação e o transporte de material mineral nos manguezais é predominantemente de argila e silte (CINTRÓN e SCHAEFFER-NOVELLI, 1983), especialmente em superfície. As maiores proporções de areia encontradas na superfície dos substratos estudados (Figura 2.6) podem ter sido geradas pela ação combinada da pedoturbação e de um processo erosivo/seletivo das correntes (processo de *winnowing*, ocasionado pelo fluxo e refluxo das marés). A macro-fauna presente nos manguezais, principalmente representada pelos caranguejos, tem uma importante e reconhecida influência

sobre as características físicas de seus substratos, promovendo intensa movimentação de partículas para a superfície (IRIBARNE et al., 2000; NIELSEN, et al., 2003). Dentre as espécies mais comuns existentes nos estuários da costa sudoeste do Atlântico destacam-se, *Chasmagnathus* spp e *Uca* spp., devido sua grande densidade. Estas espécies se caracterizam por construir canais de 0,25 a 0,40 m de profundidade, usados como local de cópula e refúgio. De acordo com Botto e Iribarne (2000) estas espécies são capazes de mover grandes quantidades de partículas (até $5 \text{ kg m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ no caso do *Uca* spp.) as quais são depositadas em superfície durante a maré baixa, sob a forma de montículos (*Uca* spp.) e pelotas (*C. granulata*) pobres em matéria orgânica, e desintegradas durante a maré alta. Nos substratos estudados a maior proporção de areia em superfície teria sido gerada pela atividade dos caranguejos (bioturbação), promovendo a movimentação das partículas do substrato, associada a uma remoção preferencial (seletiva) de partículas finas da superfície pelo processo de joeiramento¹ (*winnowing*) que remove preferencialmente as partículas mais leves e finas da superfície (argila). De fato estudos recentes sugerem que a combinação destes processos se consiste na principal responsável pela formação de contrastes texturais verticais (CTV) com este tipo de sequência (grossa/fina) em perfis (PHILIPS, 2004).

2.2.3.2.3 Transformações

Simonson (1959) considera como processos pedogenéticos de transformação aqueles que imprimem mudanças nas frações orgânica e mineral constituintes do solo. Dentre a grande quantidade deste tipo de processo, três foram evidenciados nos substratos estudados: a transformação do Fe-férrico em Fe-ferroso (processo de gleização), a redução do SO_4^{-2} a sulfetos metálicos, principalmente sob a forma de pirita (sulfidização) e a neo-formação de minerais de argila do tipo 2:1.

O processo de gleização se refere à redução do Fe sob condições hidromórficas com a produção de cores acizentadas, azuladas, esverdeadas ou neutras (com ou sem mosqueados). Conforme destacado anteriormente, as cores Munsell encontradas nos substratos são (Tabelas 2.1 e 2.2) a principal e a mais simples evidência da presença destas formas reduzidas de Fe

¹ “Processo natural de segregação granulométrica que, no sentido restrito, aplica-se aos sedimentos eólicos. [...] Por extensão, tem sido aplicado a processos análogos produzidos por ondas marinhas e correntes fluviais, isto é, aos sedimentos subaquosos” (SUGUIO, 1998, p.28).

(SCHWERTMANN, 1992). Os compostos responsáveis por esta coloração ainda permanecem pouco conhecidos e pobremente caracterizados. Os compostos que dão lugar a estas cores ainda não se encontram bem caracterizados. Neste sentido, van Breemen (1988) faz referência a um material pobremente definido denominado *green rust*. Este material está constituído por oxihidróxidos mistos de Fe^{II} e Fe^{III} com uma relação $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ variável que pode oscilar entre 0,8 e 3,6, o que gera um excesso de carga positiva que é neutralizada por anions como o Cl^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} (SCHWERTMANN, 1992; CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). Mais recentemente, Bourrié et al. (1999) estabeleceram que estes recobrimentos obedecem à fórmula $[\text{Fe}_{1-x}^{\text{II}}\text{Fe}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{+x} [x/z \text{ A}^{z-}]^{-x}$; onde A^- pode ser Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ou OH^- e onde x oscila entre 0 e 1. Trouland e Bourrié (1999) estabeleceram as primeiras relações entre o aparecimento destes óxidos de Fe e a sequência de oxidação-redução nos solos, encontrando que sob pHs próximos a 7 há saturação de algumas formas que constituem o “green rust” para valores de $pe > 6$.

Em ambientes estuarinos fortemente afetados pelo fluxo das marés (geralmente situados abaixo do nível médio do mar), como a área A2, a sulfato redução se constitui no principal processo biogeoquímico que rege os ciclos do ferro e enxofre (HOWARTH, 1984). Este processo consiste na redução do sulfato a sulfeto pelas bactérias redutoras do sulfato, como *Desulfovibrio*, e a posterior síntese de pirita, que é o produto final termodinamicamente mais estável do processo de sulfato redução (BERNER, 1984). Os resultados obtidos para os substratos de A2 podem ser explicados pelos longos períodos de inundação a que estes estão submetidos diariamente, o que leva, juntamente com o efeito oxidante das plantas, ao estabelecimento de condições subóxicas e anóxicas nas camadas superficiais e subsuperficiais, respectivamente. Nas camadas superficiais, as maiores concentrações de Fe-pirítico e os maiores valores de DOP foram encontrados no substrato vegetado por *Spartina*. Estes resultados podem ser explicados pelo efeito das plantas sobre estes substratos uma vez que exudatos das raízes favorecem a redução bacteriana do sulfato (RBS) e que a própria aeração promovida pelo sistema radicular facilita a formação de espécies de S parcialmente oxidadas (polisulfetos) que permitem a síntese direta da pirita, de acordo com a reação (1). (RICKARD 1975, GIBLIN; HOWARTH 1984; GIBLIN 1988).

As menores concentrações de sulfeto dissolvido encontradas no substrato vegetado em relação às do substrato sem vegetação (Figura 2.12) estão de acordo com a reação (1) e indicando a transformação de sulfetos em polisulfetos.

Outro processo de transformação que deve ser destacado como possivelmente ativo nos substratos estudados consiste na síntese ou neoformação de espécies minerais. Os solos da região da Serra do Mar, nas proximidades da área de estudo, são predominantemente compostos de minerais primários residuais (quartzo), dificilmente intemperizáveis e por minerais secundários localizados no final da seqüência geoquímica do intemperismo (gibbsita, caulinita, goethita e hematita) (FURIAN et al., 2002). O clima subtropical úmido da região marcado pelas elevadas temperaturas e precipitação em todas as estações do ano prioriza esta assembléia mineralógica. Entretanto, observando os DRX da fração argila, de todas as profundidades estudadas (Figura 2.7a), fica evidente a presença de um argilomineral 2:1 do grupo das esmectitas. Apesar das evidências indicarem que o aporte continental exerce grande influência na assembléia mineralógica dos substratos estudados, a ocorrência da esmectita nos difratogramas aponta para uma origem autóctone deste mineral. Esta formação de novos minerais parece aumentar com a profundidade uma vez que nas camadas sub-superficiais os picos destes minerais se mostram mais intensos (Figura 2.7b).

Figura 2.12 – Concentrações de sulfeto dissolvido (média $\pm$ desvio padrão) nos perfis vegetado e não-vegetado. As médias encontradas para os dois substratos diferem significativamente entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

2.2.3.2.4 Perdas

A lixiviação e a erosão se destacam como os processos de perdas mais comuns em solos terrestres (BUOL, 1997), entretanto, devido às condições constantes de estagnação de água e ao baixo gradiente hidráulico dos substratos de mangue, o processo de lixiviação se encontra praticamente inativo nestes ambientes. DEMAS e RABENHORST (1999), estudando processos

de perdas em sedimentos de estuário, consideraram a erosão como um processo de ocorrência comum (ação das ondas e das correntes de maré), porém de difícil identificação, nestes locais. A dificuldade na quantificação das perdas por erosão em ambientes costeiros vem de sua ocorrência concomitante aos aportes de material continental. Segundo os autores, um método indireto para a quantificação da erosão neste tipo de sedimentos seria a determinação dos sólidos totais em suspensão (STS), embora considerem que este processo não apresente importância expressiva nestes sedimentos. O fato dos processos de perdas serem pouco importantes na gênese dos sedimentos de mangue, quando comparados aos processos de adição, translocação e transformação vem a corroborar o que foi postulado por Simonson (1959), que ressalta que a combinação dos processos pedogenéticos, e a importância relativa de cada um deles na gênese dos solos, são a chave para a natureza e singularidade de cada um deles.

2.2.3.3 Pedogênese ou diagênese?

As evidências de processos pedogenéticos apresentadas neste estudo podem ser úteis na definição do limite entre os processos pedogênese e diagênese, ambos ativos nos substratos estudados. A diagênese se refere a todo tipo de alteração natural sofrida pelos sedimentos entre sua deposição inicial e solidificação ou metamorfismo (LARSEN; CHILINGAR, 1967; SINGER; MÜLLER, 1988) resultando na litificação, por compactação gradativa e homogeneização do material depositado, enquanto as alterações pedogenéticas agem no sentido contrário. Como destacado anteriormente, a ocorrência de processos de formação de solos (adições, perdas, translocações e transformações) promove o aparecimento de seções (horizontes ou camadas) aproximadamente paralelas que se distinguem do material inicial ou de origem. Nos substratos estudados a formação de horizontes hísticos (H) e glei (Cg) são evidências destes processos de diferenciação responsáveis por obliterar os efeitos da diagênese e, ainda, pela gênese de solos nestes ambientes.

Outro fator de importância a ser considerado é o papel exercido pela atividade biológica na formação de solos uma vez que as relações existentes entre solo, organismos (plantas e fauna) e matéria orgânica são cruciais na delimitação dos limites da pedogênese. Os solos geralmente, no seu limite inferior, apresentam uma mudança gradativa para o material de origem (consolidado ou não) caracterizado pela ausência de sinais de atividade biológica (EMBRAPA,

1999). A profundidade na qual a atividade biológica cessa (limite inferior) é difícil de determinar para a maioria dos solos sendo esta arbitrariamente fixada em 2 m (EMBRAPA, 1999). Nas camadas superficiais de sedimentos estuarinos, incluindo os estudados neste trabalho, a presença de elevadas quantidades de matéria orgânica provenientes da vegetação, a intensa atividade biológica na região da rizosfera e a liberação de compostos orgânicos e oxigênio pelas raízes induzem modificações tão intensas ao balanço químico destas porções, que estas passam se comportar como sub-sistemas independentes dentro do sedimento (MADUREIRA et al., 1997), se constituindo no que chamamos de solo. Apesar das alterações de oxi-redução e dos processos correlacionados a estas, como a redução do sulfato e gleização, serem considerados como os primeiros processos diagenéticos a se instalarem em sedimentos sob condições hidromórficas (KRUMBEIN; SLOSS, 1963; LARSEN; CHILINGAR, 1967; FAIRBRIDGE, 1988), no caso deste estudo considera-se que estes fazem parte da pedogênese já que envolvem a participação da matéria orgânica, microorganismos e biota (fauna e plantas) os quais influenciam de maneira direta as taxas de redução de sulfato e de consumo de O_2 . Os resultados apresentados mostram que as alterações redox em substratos que suportam o sistema radicular de plantas (solo) são mais intensas e variadas quando comparadas às que ocorrem em sedimentos não vegetados (sedimentos). Sendo assim, nos solos, a coexistência de porções óxicas, subóxicas e anóxicas em um mesmo perfil é comum, enquanto nos sedimentos, devido à ausência das relações solo-planta, as condições se mostram mais estáveis e homogêneas ao longo de todo o perfil. Os valores de Eh e pH encontrados nos dois pontos de A2 se mostraram bastante distintos, afetando a formação de novos minerais, como a pirita, que tem sua síntese favorecida pelo estabelecimento de condições moderadamente ácidas e pelas baixas concentrações de sulfeto dissolvida na água intersticial (HOWATH, 1979).

As alterações diagenéticas, por outro lado, podem ser as responsáveis pela autigênese dos minerais de argila e pela intensificação dos picos (DRX) de esmectita com a profundidade (Figura 2.7b). Estes fatores podem estar indicando ainda uma imposição gradativa da diagênese sobre a pedogênese com a profundidade. A Figura 2.13 apresenta um modelo esquemático representando as interações pedogênese-diagênese e a transição gradual entre os campos de ação destes processos.

Figura 2.13 – Modelo esquemático representando as interações pedogênese-dia gênese e a transição gradual entre os campos de ação destes processos

2.3 Conclusões

Os resultados reunidos neste trabalho evidenciam a ocorrência de processos pedogenéticos de adição (matéria orgânica), translocação (de Fe^{2+} e partículas minerais), transformação (sulfidização, gleização e formação de óxidos de ferro) nos substratos de mangue estudados, o que justifica sua denominação como solos e não como sedimentos. As modificações sofridas por estes substratos são devidas a uma ação simultânea dos processos pedogenéticos e diagenéticos sendo a pedogênese dominante nas camadas superficiais (interação com vegetação e fauna) enquanto que em sub-superfície há uma dominância gradativa dos processos diagenéticos sobre os pedogenéticos. Solos devem ser entendidos como sistemas complexos onde a interação do sedimento (material de origem) com a atividade biológica (vegetação e fauna) se encontra obrigatoriamente presente influenciando os processos atuantes na interface com a atmosfera. Tratar o substrato como sedimento e não como solo pode supor uma abordagem simplificada dos processos atuantes e/ou a subestimação das interações possíveis. Apesar de parecer apenas uma questão de caráter semântico, a denominação e o estudo destes substratos como solos auxilia, não

só no entendimento de sua dinâmica e funcionamento, mas também evidencia a necessidade de estudos mais detalhados sobre as características e processos de formação destes solos fazendo uso de técnicas mais apropriadas. Estes estudos se encontram diretamente relacionados à manutenção e preservação destes ecossistemas assim como a um melhor entendimento de sua ecologia.

Referências

BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal of Science**, New Haven, v. 268, p. 1-23, 1970.

BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation: an update. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 48, p. 605-615, 1984.

BOTTO, F.; IRIBARNE, O. Contrasting effects of two burrowing crabs (*Chasmagnathus granulata* and *Uca uruguayensis*) on sediment composition and transport in estuarine environments. Estuarine, **Coastal and Shelf Science**, London, 51, p. 141-151, 2000.

BOURRIE, G.; TROLARD, F; JAFFREZIC, J.M.R.G; MAITRE, V.; ABDLMOULA, M. Iron control by equilibria between hydroxy-green rusts and solutions in hydromorphic soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 63, p. 3417-3427, 1999.

BRADLEY, M.P.; STOLT, M.H. Subaqueous soil-landscape relationships in a Rhode Island Estuary: pedogenesis in a submersed environment. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 67, p. 1487-1495, 2003.

BREEMEN, N.V. Effects of seasonal redox processes involving iron on chemistry of periodically reduced soils. In: STUCKI, J.W. et al. (Ed.). **Iron in soils and clay minerals**. Boston: Reidal Publisher, 1988. p.797-809.

BREEMEN, N.V.; BUURMAN, P. **Soil formation**. Dordrecht: Kluwer, 1998. 376 p.

BUOL, S.W.; HOLE, F.D; MCCracken, R.J.; SOUTHARD, R.J. **Soil genesis and classification**. Ames: Iowa State University Press, 1997. 527 p.

CITRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Introducción a la ecología del manglar**. San Juan: Rostlac, 1983. 109 p.

CLARK, M.W. Management implications of metal transfer pathways from a refyuse tip to mangrove sediments. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 222, p. 17-34, 1998.

CLARK, M.W.; MCCONCHIE D.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 149, p. 147-171, 1998.

CLINE, J.E. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 14, p. 454-458, 1969.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. New York: VCH, 1996. 573 p.

CORREDOR, J.E.; MORRELL, J.M. Nitrate depuration of secondary sewage effluents in mangrove sediments. **Estuaries**, Columbia, v. 17, p. 295-300, 1994.

COSTA, L.G.S. Adaptações. In: SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (Ed.). **Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar**. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 1995. p.31-33.

DEMAS, G.P.; RABENHORST, M.C. Subaqueous soils: pedogenesis in a submersed environment. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, p.1250-1257, 1999.

DEMAS, G.P.; RABENHORST, M.C. Factores of subaqueous soil formation: a system of quantitative pedology for submersed environments. **Geoderma**, Amsterdam, v. 102, p. 189-204, 2001.

DONER, H.E.; LYNN, W.C. Carbonate, halide, sulfate, and sulfide minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soils environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 279-330.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1999. 412 p.

FAIRBRIDGE, R.W. Syndiagenesis-anadiagenesis-epidiagenesis: phases in lithogenesis. In: LARSEN, G.; CHILINGAR, G.V. (Ed.) **Diagenesis in sediments and sedimentary rocks 2**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing, 1988. p. 17-115.

FANNING, D.S., KERAMIDAS, V.Z., EL-DESOKY, M.A. Micas. In: DIXON, J.B., WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soils environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.551-634.

FITZPATRICK, R.W.; HICKS, W.S.; BOWMAN, G.M. East trinity acid sulfate soils part 1: **Environmental hazards**, Queensland: CSIRO, 1999. 77 p.

FORTIN, D.; LEPPARD, G.G.; TESSIER, A. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 57, p. 4391-4404, 1993.

FURIAN, S.; BARBIÉRO, L.; BOULET, R.; CURMI, P.; GRIMALDI, M.; GRIMALDI, C. Distribution and dynamics of gibbsite and kaolinite in an oxisol of Serra do Mar, southeastern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 106, p. 83-100, 2002.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of Soil Analysis, Part 1, Physical and Mineralogical Methods**. Madison: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1986. p. 383-412.

GIANI, L.; BASHAN, Y.; HOLGUIN, G.; STRANGMANN, A. Characteristics and methanogenesis of the Balandra lagoon mangrove soils, Baja California Sur, Mexico. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, p.149-160, 1996.

GIBLIN, A. Pyrite formation in marshes during early diagenesis. **Journal of Geomicrobiology**, Bristol, v. 6, p.77-97, 1988.

GIBLIN, L.; HOWARTH, R.W. Porewater evidence for a dynamic sedimentary iron cycle in salt marshes. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 29, p. 47-63, 1984.

GLEASON, S.M.; EWEL, K.C.; HUE, N. Soil redox conditions and plant-soil relationships in a micronesian mangrove forest. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 56, p. 1065-1074, 2003.

HOWARTH, R.W. Pyrite: its rapid formation in a salt marsh and its importance in ecosystem metabolism. **Science**, Washington, v. 203, p. 49-51, 1979.

HOWARTH, R.W. The ecological significance of sulfur in the energy of salt marsh and coastal marine sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 1, p. 5-27, 1984.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 29, p. 119-144, 1990.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 56, p. 2681-2702, 1992.

IRIBARNE, O.; BOTTO, F.; MARTINETTO, P.; GUTIERREZ, J.L. The role of burrows of the SW Atlantic intertidal crab *Chasmagnathus granulata* in trapping debris. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 40, p. 1057-1062, 2000.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis: an advanced course**. Madison: Chapman & Hall, 1969. 894 p.

KRUMBEIN, W.C.; SLOSS, L.L. **Stratigraphy and Sedimentation**. San Francisco: Freeman, 1963. 660 p.

LAMBERTI, A. **Contribuição ao conhecimento da ecologia das plantas do manguezal de Itanhaém**. 1966. 217 p. Tese (Doutorado em Botânica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1966.

LARSEN, G.; CHILINGAR, G.V. Introduction. In: LARSEN, G.; CHILINGAR, G.V. (Ed.). **Diagenesis in sediments**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing, 1967. p. 1-19.

LEPSCH, I.F.; SAKAI, E.; AMARAL, A.Z. **Levantamento pedológico de reconhecimento semidetalhado da Região do Rio Ribeira do Iguape no Estado de São Paulo**. Campinas: SAA/IAC, 1983. 1 mapa. Escala: 1:100.000.

LIMA, F.A.M.; COSTA, R.S. Estudo preliminar das áreas de manguezais no estado do Ceará: áreas principais de ocorrência na faixa costeira de 38°36'W – 41°15'W. **O Solo**, Piracicaba, v. 67, p. 10-12, 1975.

LYN, W.C.; MACKINZE, W.E.; GROSSMAN, R.B. **Field laboratory tests for characterization of histosols**. In: STELLY, M. (Ed.). Histosols: their characteristics, classification and use. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p.11-20.

MACKEY, A.P.; MACKAY, S. Spatial distribution of acid-volatile sulfide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane river, Austrália. **Environmental Pollution**, Barking, v. 93, p. 205-209, 1996.

MADUREIRA, M.J.; VALE, C.; SIMÕES GONÇALVES, M.L. Effect of plants on sulphur geochemistry in Tagus salt-marshes sediments. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 58, p. 27-37, 1997.

MARCHAND, C.; LALLIER-VERGES, E.; BALTZER, F. The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 56, p. 119-130, 2003.

MCKEE, K.L. Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution-reciprocal effects. **The Journal of Ecology**, Oxford, v. 81, p. 477-487, 1993.

MCKEE, K.L.; MENSELSSOHN, I.A.; HESTER, M.W. Reexamination of pore water sulfide concentrations and redox potentials near the aerial roots of *Rhizophora mangle* and *Avicennia germinans*. **American Journal of Botany**, Columbus, v. 75, p. 1352-1359, 1988.

NIELSEN, O.I.; KRISTENSEN, E.; MACINTOSH, D.J. Impact of fiddler crabs (*Uca* spp.) on rates and pathways of benthic mineralization in deposited mangrove shrimp pond waste. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, Amsterdam, v. 289, p.59-81, 2003.

OTERO, X.L.; MACÍAS, F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 61, p. 247-268, 2002.

PHILLIPS, J.D. Geogenesis, pedogenesis, and multiple causality in the formation of texture-contrast soils. **Catena**, Amsterdam, v. 58, p. 275-295, 2004.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soil. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 24, p. 29-96. 1972

PRADA-GAMERO, R.M.; VIDAL-TORRADO, P.; FERREIRA, T.O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do Rio Iriri no canal de Bertioga (Santos, SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 233-243, 2004.

QUAGGIO J.A., RAIJ B. van; MALLAVOLTA E. Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 16, p. 245-260, 1985.

RABENHORST, M.C.; FANNING, D.S. Pyrite and trace metals in glauconitic parent materials of Maryland. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 1791-1797, 1989

RAIJ, B. van.; QUAGGIO, J.A. Determinação de fósforo, cálcio, magnésio e potássio extraídos com resina trocadora de íons. In: RAIJ, B. van. ; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. p.189-199.

RAIJ, B. van.; QUAGGIO, J.A.; SILVA, N.M. Extraction of phosphorus, potassium, calcium and magnesium by an ion-exchange resin procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 17, p. 547 - 566, 1986.

RICKARD, D. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. **American Journal of Science**, New Haven, v. 275, p. 636-652, 1975.

ROSSI, M. **Fatores formadores da paisagem litorânea: a Bacia do Guaratuba** São Paulo-Brasil. 1999. 168 p. Tese (Doutorado em Geografia Física) – Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

SCHWERTMANN, U. Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. In: BIGHAM, J.M.; CIOLKOSZ, E.J. (Ed.) **Soil Color**. Madison: Soil Science Society of America, 1992. p. 51-70.

SHAEFFER-NOVELLI, Y. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP/IO, 1999. 56 p.

SIMONSON, R.W. Outline of a generalized theory of soil genesis. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 23, p. 152-156, 1959.

SINGER, A.; MÜLLER, G. Diagenesis in argillaceous sediments. In: LARSEN, G.; CHILINGAR, G.V. (Ed.). **Diagenesis in sediments and sedimentary rocks 2**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing, 1988. p. 115-212.

SOIL SURVEY STAFF. **Keys to soil taxonomy**. 9th. ed. United States Department of Agriculture-Natural Resources Conservation Service. Washington: U.S. Gov. Print Office, 2003. 332 p.

SOIL SURVEY STAFF. **Soil Survey Manual**. United States Department of Agriculture. Washington: U.S. Gov. Print Office, 1993. 437 p.

SOUZA, L.A.P.; TESSLER, M.G.; GALLI, V.L. O gráben de cananéia. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 26, p. 139-150, 1996.

SOUZA-SILVA, M.L. **Biogeoquímica de elementos traço em solos de sistemas estuarinos: manguezais do estado de São Paulo (Brasil) e marismas da Galícia (Espanha)**. 2005. 158 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SUGUIO, K. **Dicionário de geologia marinha**. São Paulo: T. A. Queiroz, 1998. 1241 p.

SUMNER, M.E.; MILLER, W.P. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: SPARKS, D.L. (Ed.). **Methods of Soil Analysis: Part 3. Chemical Methods**. Madison: SSSA, 1996. p. 1201– 1230.

SUNDBY, B.; VALE, C.; CAÇADOR, I.; CATARINO, F.; MADUREIRA, M.J.; CAETANO, M. Metal-rich concretions on the roots of salt marsh plants: mechanism and rate formation. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 43, p. 245-252, 1998.

SYSTAT. **Sigmastat for Windows 3.1.**, Evanston, 2004.

TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Normalization and heavy contamination in mangrove sediments. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 216, p. 33-39, 1998.

TAM, N. F. Y.; WONG, Y. S. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. **Environmental Pollution**, Barking, v. 110, p. 95-205, 2000.

TAM, N.F.Y.; LI, S.H.; LAN, C.Y.; CHEN, G.Z.; LI, M.S.; WONG, Y.S. Nutrients and heavy metal contamination of plants and sediments in Futian mangrove forest. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 295, p. 149-158, 1995.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, p. 844-855, 1979.

TROLARD, F.; BOURRIE, G. L'influence des oxydes de fer de type "rouilles vertes" sur les séquences d'oxydo-réduction dans les soils. **Comptes Rendus Des Seances De L'Academie Des Sciences. Science de la Terre et des planetes**, Paris, v. 329, p. 801-806, 1999.

UKPONG, I. E. Soil-vegetation interrelationships of mangrove swamps as revealed by multivariate analyses. **Geoderma**, Amsterdam, v. 64, p. 167-181, 1994.

VALE, C.; CATARINO, F.M.; CORTESÃO, C.; CAÇADOR, M.I. Presence of metal- rich rhizoconcretions on the roots of *Spartina maritima* from the salt marshes of the Tagus estuary, Portugal. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 97/98, p. 617-626, 1990.

3 EFEITO DA ATIVIDADE DAS RAÍZES E DA BIOTURBAÇÃO NA BIOGEOQUÍMICA DO FERRO E ENXOFRE EM SOLOS DE MANGUE

Resumo

Efeito da atividade das raízes e da bioturbação na biogeoquímica do ferro e enxofre em solos de mangue

Os solos de ambientes estuarinos se caracterizam por serem sistemas complexos, intensamente influenciados pela atividade da vegetação, degradação de compostos orgânicos e inundação pelas marés. Nestes ambientes os compostos de Fe e S são tidos como de importância chave para os ciclos biogeoquímicos, uma vez que sua redução se constitui na principal forma de degradação da matéria orgânica nestes locais. Os ciclos biogeoquímicos destes elementos se encontram intimamente relacionados, sendo ambos governados pelas variações físico-químicas do meio. A atividade da fauna e da flora que habitam estes ambientes tem sido indicada como um dos principais fatores no controle das condições biogeoquímicas dos solos presentes nesses locais. Neste sentido, elementos sensíveis a mudanças nas condições de oxi-redução (especialmente Fe e S) têm sua dinâmica alterada como resultado da atividade biológica podendo sofrer incrementos ou diminuições em suas concentrações na água intersticial e nas fases sólidas. Com o objetivo de avaliar o efeito da atividade biológica (plantas e macro-fauna) sobre a biogeoquímica dos solos de mangue, um estudo sazonal foi realizado na Ilha de Pai Matos (Cananéia-SP) onde as diferentes formas de Fe e S foram analisadas em amostras coletadas em épocas de alta e baixa atividade biológica (março de 2003 e setembro de 2004, respectivamente). As parcelas estudadas incluíram 04 compartimentos distintos do manguezal sendo 03 compartimentos vegetados (*Spartina*, *Rhizophora* e *Avicennia*) e um sem-vegetação (SED). Os resultados sugerem a oxidação das frações pirítica e AVS pela ação do sistema radicular das plantas e pela atividade da macro-fauna, principalmente caranguejos. Os resultados evidenciam ainda a presença de um ciclo sazonal na biogeoquímica do Fe e S sendo esse, em grande parte, governado pela ação conjunta das plantas e da macro-fauna dos solos e sedimentos estudados.

Palavras-chave: solos de mangue; atividade de raízes; bioturbação; geoquímica do ferro e enxofre

Effect of root activity and bioturbation in iron and sulfur biogeochemistry in mangrove soils

Abstract

Soils from estuarine environments are complex systems, intensely influenced by vegetation activity, organic compound degradation and tide flooding. In these environments sulfur compounds are of key importance to the active biogeochemical cycles, since sulfate reduction is considered the main pathway for organic material degradation in these environments. The biogeochemical cycle of this element is, however, deeply related to iron cycle and being both ruled by physicochemical variations of the environment. The activity of fauna and flora that inhabit these sedimentary environments is referred to in the literature as one of the major factors in the control of biogeochemical conditions of soil present in these sites. In this context, elements that are sensible to redox variations (particularly iron and sulfur) have their dynamic altered as a result of biological activity and may suffer increments or reductions in their concentrations in the interstitial water and solid phases. With the objective to evaluate the effect of the biological activity (plants and macro-fauna) on biogeochemical conditions of the mangrove soils, a seasonal study was accomplished in the *Pai Matos* Island (Cananéia-Iguape System) where different forms of iron and sulfur were analyzed in samples collected in periods of high and low biological activity (March 2003 and September 2004, respectively). Study sites were composed by four distinct mangrove compartments, three of them colonized by vascular plants (*Spartina*, *Rhizophora* and *Avicennia*) and one non-vegetated (SED). Our data indicates that pyrite and AVS oxidation is taking place in mangrove soils, in response to root and macro-fauna activity (mainly crabs) present in these soils. Results also evidence the presence of a seasonal cycle in Fe and S biogeochemistry in the studied soils and sediments. Being this cycle mainly ruled by both plants and macro-fauna activity.

Keywords: mangrove soils; root activity; bioturbation; Fe and S biogeochemistry

3.1 Introdução

Os solos e sedimentos de ecossistemas de mangue são ambientes altamente produtivos, com altos conteúdos de matéria orgânica e submetidos a inundações diárias pela ação da maré. Em função da inundação a decomposição da matéria orgânica ocorre geralmente sob condições anaeróbias e, portanto, à custa de outros receptores de elétrons (NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2 , N_2 e H^+) que não o O_2 (PONNAMPERUMA, 1972; FROELICH, 1979; SCHULZ, 2000). Devido às elevadas concentrações de sulfato presentes na água do mar, a decomposição da matéria orgânica nestes ambientes é predominantemente atribuída ao processo de redução bacteriana do sulfato (RBS) (MACKIN; SWIDER, 1989). Neste processo o sulfeto gerado pode apresentar inúmeros destinos sendo que, na presença de ferro livre, a maior parte destas formas reduzidas de enxofre poderá se precipitar sob a forma de sulfetos de ferro (FeS e FeS_2) (MOESLUND et al., 1994).

Deve-se ter em conta, entretanto, que a condição geoquímica dos solos de mangue é submetida a variações incessantes em função da amplitude das marés, das diferentes estações climáticas (influência sobre o aporte de matéria orgânica, sedimentos continentais pelas chuvas etc) e da atividade da fauna e da flora, podendo ser ora redutoras e ora oxidantes. Neste sentido diferentes processos de respiração podem atuar na mineralização da matéria-orgânica nos manguezais incluindo a respiração aeróbia (ALONGI et al., 2001), anaeróbia (MACKIN; SWIDER, 1989; ALONGI et al., 1996) e a respiração subóxica que utiliza os óxidos de Fe amorfos como receptor final de elétrons (KRISTENSEN et al., 2000).

Kristensen et al. (2000) destacam que a participação de cada um destes processos na ciclagem da matéria-orgânica está apenas começando a ser entendida e que esta pode variar em função das variações sazonais e da atividade da comunidade bentônica. De fato, a atividade da fauna (bioturbação) e da flora que habitam ambientes sedimentares costeiros (manguezais e *salt-marshes*) tem sido indicada na literatura como um dos principais fatores no controle das condições biogeoquímicas dos solos presentes nesses locais (NICKERSON; THIBODEAU, 1985; THIBODEAU; NICKERSON, 1986; KING, 1988; MADUREIRA, et al., 1997; KOSTKA et al., 2002; OTERO; MACIAS, 2002; NIELSEN et al., 2003). Entretanto são poucos os estudos diretamente voltados ao efeito da atividade biológica sobre os processos biogeoquímicos de degradação da matéria orgânica em manguezais brasileiros. Com o objetivo de avaliar o efeito da atividade biológica (plantas e macro-fauna) sobre a biogeoquímica dos solos de mangue do Brasil,

um estudo sazonal foi realizado onde as diferentes formas de ferro e enxofre foram analisadas em amostras coletadas em épocas de alta e baixa atividade biológica.

3.2 Desenvolvimento

3.2.1 Material e métodos

3.2.1.1 Área de estudo

A floresta de mangue estudada se encontra inserida em um dos setores que compõem o Sistema estuarino/lagunar de Cananéia/Iguape localizado no litoral sul do Estado de São Paulo (Figura 3.1).

Figura 3.1- Região onde foi realizado o estudo no litoral sul do Estado de São Paulo e, no detalhe, a localização da Ilha de Pai Matos

Este sistema estuarino, cercado por manguezais, ocupa uma área total de 110km² e se encontra conectado com o Oceano Atlântico sul pelos canais de Cananéia e Icapara situados, respectivamente, nas porções sul e norte do sistema. O fluxo de marés e a drenagem continental de diversos rios pequenos são responsáveis pela circulação de água nos canais do estuário. A amplitude média de maré no sistema é de 0,82m. A temperatura média anual da região é 21.2°C e a precipitação média anual é de 2.200 mm (SCHAEFFER-NOVELLI, 1982; SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990). Para o ano de estudo as temperaturas mínimas e máximas para os meses

de setembro e março variaram de 17-24 a 19-28 °C, respectivamente (Figura 3.2). A geologia das áreas circunvizinhas consiste em um embasamento metamórfico pré-cambriano dominado por rochas como filitos, mica-xistos e gnaisses (SOUZA et al., 1996). A Ilha de Pai Matos (ilustrações no Anexo) apresenta compartimentos de vegetação bem definidos e distintos que seguem o eixo central e mais longo da ilha estabelecendo uma transeção de 180 m (Figura 3.3).

Figura 3.2- Temperatura (máxima e mínima) e precipitação diárias encontradas durante os meses de março (verão) e setembro (inverno) de 2004

Na porção exterior da ilha, em contato direto com o mar, se encontra um banco de sedimento não-vegetado (SED) seguido por uma franja dominada pela gramínea *Spartina* spp. (SP). Uma estreita faixa ocupada pela espécie *Laguncularia racemosa* se encontra logo atrás seguida por um bosque vegetado *Rhizophora mangle* (RH). Na posição mais elevada e interna da ilha encontra-se um bosque semi-específico de *Avicennia schauerianna*. Os solos da porção mais externa da Ilha apresentam textura franco-arenosa enquanto os da porção interna são de textura franco-argilosa.

Figura 3.3- Representação gráfica dos diferentes compartimentos de vegetação presentes na Ilha de Pai Matos

3.2.1.2 Amostragem e procedimentos analíticos

A amostragem foi realizada em março de 2004 (verão) e setembro de 2004 (inverno), que correspondem a meses de alta e baixa atividade biológica, respectivamente. Todas as amostras foram coletadas na maré baixa com tubos de PVC (0,05 m de diâmetro e 0,5 m de comprimento) nos seguintes compartimentos da Ilha (ilustrações no Anexo): sedimento não-vegetado (SED), solo sob vegetação de *Spartina spp.* (SP), solo sob vegetação de *Rhizophora mangle* (RH). A coleta foi realizada em cinco repetições e dentro de uma área de 1m² (ilustrações no Anexo), com o intuito de se evitar os efeitos de variações espaciais. Após a coleta os tubos com amostra foram fechados hermeticamente, mantidos sob refrigeração (aproximadamente 4 °C) e transportados em posição vertical até o laboratório. No laboratório, as amostras foram seccionadas (0-0,1m, 0,2-0,3m) e mantidas congeladas até o momento da análise. O potencial de oxi-redução (Eh) e pH de todas as amostras foram medidos no campo com aparelhos portáteis (ilustrações no Anexo). As leituras finais de Eh, obtidas com um eletrodo de platina, foram corrigidas pela adição do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV) enquanto as leituras de pH foram obtidas com um eletrodo de vidro calibrado com soluções padrão de pH 4.0 e 7.0. As medidas foram tomadas depois de decorridos vários minutos de equilíbrio entre as amostras e os eletrodos. Ainda no campo foi também realizada a contagem de tocas de caranguejo em cada uma das parcelas.

Para a extração sequencial das formas de Fe foi utilizada uma combinação das metodologias propostas por Tessier et al. (1979), Fortin et al. (1993) e Huerta-Díaz e Morse (1990), que permite a diferenciação de 6 frações definidas como:

- (F1) *Fe trocável*: extraído com 30 mL solução de MgCl_2 1M à pH 7,0 (ajustado com NaOH 0.1M), 30 minutos de agitação e centrifugação a 10.000 rpm (4 °C), durante 30 minutos;
- (F2) *Fe associado a carbonatos (F2)*: extraído com 30mL uma solução de NaOAc 1M à pH 5,0 (ajustado com Ác. Acético concentrado), 5 horas de agitação e centrifugação sob as mesmas condições da etapa anterior;
- (F3) *Fe associado à ferridrita (F3)*: extraído com 30 mL de solução de hidroxilamina 0,04M + Ác. Acético 25% (v/v), 6 horas de agitação a 30 °C e centrifugação;
- (F4) *Fe associado à lepidocrocita (F4)*: extraído com 30 mL de solução de hidroxilamina 0,04M + Ác. Acético 25% (v/v), 6 horas de agitação a 96 °C e centrifugação;
- (F5) *Fe associado a óxidos de Fe cristalinos (goethita, hematita) (F5)*: extraído com 20 mL de solução de citrato de sódio 0,25M + bicarbonato de sódio 0,11M e 3g de ditionito de sódio, 30 minutos de agitação a 75 °C e centrifugação;
- (F6) *Fe associado à pirita (F6)*: extraído com HNO_3 concentrado, 2 horas de agitação, centrifugação e posterior lavagem do resíduo com 15 ml de água ultrapura (adicionado ao volume inicial de ácido).

Antes de se proceder a extração da pirita, as amostras foram mantidas sob agitação durante 16 horas com 30 mL de HF 10 M para eliminar o Fe associado aos silicatos e, posteriormente, durante 2 horas com 10 mL de H_2SO_4 concentrado para eliminar a porção associada à matéria orgânica. Entre cada extração o resíduo foi lavado duas vezes com 20 mL de água ultrapura desoxigenada.

O grau de piritização do Fe (DOP) foi determinado segundo a eq. (1) representada a seguir.

$$DOP(\%) = \left(\frac{Fe - Pirita}{Fe - Re\ active + Fe - Pirita} \right) \times 100 \quad (1)$$

Esta equação estabelece a porcentagem de Fe incorporada na fração pirítica (BERNER, 1970). No presente trabalho o Fe reativo (que pode reagir com sulfetos para formar pirita) é

considerado como os oxidróxidos amorfos e pouco cristalinos (OTERO; MACIAS, 2002). Neste, estudo considera-se como Fe reativo a somatória do Fe extraído nas frações F1, F2, F3, F4 e F5.

A concentração de sulfetos voláteis em meio ácido (AVS) foi analisada segundo o método de Kostka e Luther (1994) pelo qual o sulfeto da fração AVS é liberado da amostra úmida (0,5 – 1,0g) com 25mL de uma solução de HCl 1N durante 40-50 minutos em potes de reação hermeticamente fechados. O H_2S produzido pela reação do ácido com a fração AVS é arrastado por uma corrente de nitrogênio até tubos contendo 25mL de acetato de zinco 3%, ficando os sulfetos retidos sob a forma de ZnS. Passado o tempo de reação (40-50 minutos) são adicionados aos tubos contendo acetato de Zn, 1mL de H_2SO_4 concentrado e 4mL de reagente diamida, preparado segundo Cline (1969), para o estabelecimento da coloração azul. Depois de passados 30 minutos para a estabilização da cor, a concentração de sulfetos é então determinada por colorimetria em um espectrofotômetro UV-VIS a um comprimento de onda (λ) de 670nm.

Para a quantificação da massa de raízes (vivas e mortas) as amostras foram lavadas através de peneiras com abertura de malha de 0,5 mm para se separar o material mineral das raízes. A separação entre raízes vivas e mortas foi realizada visualmente com posterior secagem do material até peso constante (80°C).

Logo após a extração da água intersticial das amostras, sub-amostras das seções estratificadas foram colocadas em tubos de polipropileno de 50mL e purgadas durante 1 min com N_2 para o estabelecimento de uma atmosfera inerte. Posteriormente os tubos foram fechados hermeticamente e imediatamente centrifugados a 10.000rpm (4°C) durante 30 minutos. Nas amostras da água foi então determinado o pH.

3.2.1.3 Análises estatísticas

A diferença estatística entre grupos foi determinada através do teste de comparação de médias de Tukey. Todas as análises foram realizadas fazendo uso do programa Sygmastat 3.1 (SYSTAT, 2004).

3.2.2. Resultados

3.2.2.1 Atributos físico-químicos

Os valores de Eh e pH de campo encontrados nos compartimentos estudados variaram significativamente em função das diferentes profundidades e compartimentos analisados (Figura 3.4). Neste sentido, os maiores valores de Eh foram encontrados nas camadas superficiais dos compartimentos vegetados (SP, RH e AV) enquanto o compartimento sem vegetação (SED) apresentou valores próximos a 0 mV ao longo de todo o perfil.

Figura 3.4- Distribuição dos valores de pH e Eh de campo nos perfis dos diferentes compartimentos estudados

Abaixo dos 40 cm de profundidade todos os perfis sob vegetação apresentaram condições anóxicas com valores de Eh negativos ou próximos a 0 mV. Em contraste com o Eh, os menores valores de pH foram encontrados nas parcelas vegetadas (especialmente nas camadas superficiais, Figura 3.4) estabelecendo uma correlação Eh-pH inversa altamente significativa nestes locais (Figura 3.5).

Por outro lado, os valores de pH encontrados na água intersticial apresentaram variações sazonais importantes em todos os compartimentos estudados (Figura 3.6). Nas duas profundidades estudadas, os valores de pH da água intersticial se mostraram inferiores no verão, com valores variando de 6.5 a 7.4 em superfície e de 6.7 a 7.6 em sub-superfície. Nas duas estações os maiores valores de pH se encontraram associados às parcelas localizadas na porção

mais externa da ilha de Pai Matos onde se encontram os compartimentos SP e SED enquanto os menores valores foram encontrados nas parcelas RH e AV.

Figura 3.5- Correlação entre os valores de Eh e pH nos compartimentos estudados: (o) compartimentos com vegetação e sem vegetação (•)

Figura 3.6- Valores de pH obtidos na água intersticial dos quatro compartimentos estudados no verão e inverno

3.2.2.2 Massa de raízes

As maiores concentrações de raízes vivas foram encontradas nos 20 cm superficiais das parcelas vegetadas por *Avicennia* e *Rhizophora*, com valores máximos oscilando entre 56-132 g m⁻², respectivamente (Figura 3.7). Abaixo desta profundidade se observa uma diminuição das concentrações de raízes vivas acompanhada por um aumento da fração constituída por raízes mortas, especialmente na parcela ocupada por *Avicennia*.

Figura 3.7- Distribuição vertical de raízes vivas e mortas nos perfis de solos vegetados por *Spartina*, *Avicennia* e *Rhizophora*

A parcela vegetada por *Spartina* apresentou valores sempre inferiores aos dos outros pontos ($19-8 \text{ g m}^{-2}$), entretanto com uma distribuição similar ao longo do perfil.

3.2.2.3 Variação sazonal da fração AVS

Na Figura 3.8 se encontram as concentrações de AVS obtidas para os diferentes compartimentos nas duas estações. Os resultados obtidos evidenciam uma clara variabilidade sazonal. Para todos os pontos amostrados os valores de AVS se mostraram significativamente superiores na época do inverno, com valores de 15 a 45 vezes maiores do que os encontrados no verão, sendo que as maiores diferenças entre estações foram obtidas no compartimento sem vegetação (SED). Dentre os compartimentos vegetados as maiores concentrações foram encontradas no ponto ocupado por *Spartina* ($5,1 \pm 6,07 \mu\text{mol g}^{-1}$), seguido pelos compartimentos vegetados por *Rhizophora* ($0,52 \pm 0,73 \mu\text{mol g}^{-1}$) e *Avicennia* ($0,31 \pm 0,42 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Figura 3.8- Concentração média ($\pm$ desvio padrão) de AVS nos compartimentos vegetados (SP, RH e AV) e não vegetados de mangue (SED). * barras de estações diferentes diferem entre si a 5% pelo teste de Tukey. Média de 10 repetições

3.2.2.4 Fe reativo, pirítico e grau de piritização (DOP)

As maiores concentrações de Fe reativo (Figura 3.9) foram encontradas nas camadas superficiais dos compartimentos estudados onde os valores obtidos para os solos sob vegetação (SP: 226-274 $\mu\text{mol g}^{-1}$; RH: 228-200 $\mu\text{mol g}^{-1}$ e AV: 132-185 $\mu\text{mol g}^{-1}$; verão e inverno, respectivamente) se mostraram sempre superiores aos encontrados na parcela não vegetada (SED: 42-93 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Com a profundidade as concentrações de Fe reativo de todos os compartimentos sofreram significativa diminuição (SP: 64-204 $\mu\text{mol g}^{-1}$; RH: 106-141 $\mu\text{mol g}^{-1}$; AV: 81-133 $\mu\text{mol g}^{-1}$ e SED: 33-72 $\mu\text{mol g}^{-1}$; verão e inverno, respectivamente), tendência que se mostra especialmente evidente no verão. Nesta estação a relação entre $\text{Fe reativo}_{\text{superfície}} / \text{Fe reativo}_{\text{sub-superfície}}$ variou de 3.2 a 1.3 enquanto no inverno esta foi de aproximadamente de 1.3.

As maiores concentrações de Fe associado à fração pirítica foram encontradas em sub-superfície, com exceção do ponto sem a presença de vegetação (Figura 3.10). Os solos sob vegetação apresentaram, nas duas estações, valores mais elevados de Fe pirítico (SP: 31-148 $\mu\text{mol g}^{-1}$; RH: 122-134 $\mu\text{mol g}^{-1}$ e AV: 133-161 $\mu\text{mol g}^{-1}$; verão e inverno, respectivamente) quando comparados aos obtidos na parcela SED (8-29 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Nas camadas superficiais de todas as parcelas os valores de Fe pirítico se mostraram significativamente superiores no inverno,

com os maiores valores ocorrendo nas parcelas RH ($89.5 \pm 13.5 \mu\text{mol g}^{-1}$) e SP ($81.2 \pm 16.6 \mu\text{mol g}^{-1}$) e os menores nas parcelas AV ($40 \pm 19.8 \mu\text{mol g}^{-1}$) e SED ($26.7 \pm 4.4 \mu\text{mol g}^{-1}$). Este padrão sazonal encontrado para as camadas superficiais se repetiu em sub-superfície somente nas parcelas SP e SED.

Figura 3.9- Valores médios e desvio padrão das diferentes formas de ferro reativo nas camadas superficiais (0-10cm) e sub-superficiais (20-30cm) dos substratos estudados. * barras da mesma fração em profundidades diferentes diferem entre si a 5% pelo teste de Tukey. ns: não significativo. Médias de cinco repetições

Figura 3.10- Valores (média e desvio padrão) de Fe pirítico encontrados nas diferentes profundidades de cada um dos compartimentos nas duas estações. *barras da mesma parcela e estações diferentes diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. ns: não significativo. Média de cinco repetições

Figura 3.11- Valores (média e desvio padrão) de grau de piritização (DOP) encontrados nas diferentes profundidades de cada um dos compartimentos nas duas estações. *barras da mesma parcela e estações diferentes diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. ns: não significativo. Média de cinco repetições

Em consonância com os resultados de Fe pirítico, o grau de piritização (DOP) também se mostrou superior em sub-superfície e nas parcelas que apresentavam cobertura vegetal (Figura 3.11). Além disso, a exemplo do Fe pirítico, os maiores valores DOP foram obtidos no inverno apesar das diferenças significativas entre as estações ocorrerem apenas nas parcelas RH, AV (em superfície) e SED (em sub-superfície).

3.2.3 Discussão

3.2.3.1 Variações de sulfetos de ferro com a profundidade

Solos de ambientes de mangue são marcados por uma dinâmica bio-geoquímica complexa gerada pela interação de inúmeros fatores físicos e biológicos. As características dos solos onde a vegetação se desenvolve, as características fisiográficas do local, as variações climáticas e a atividade da vegetação e fauna presentes, são fatores de grande relevância no controle dos processos bio-geoquímicos atuantes (MARCHAND et al., 2004). Dentre estes fatores a atividade da fauna e da flora que habitam estes ambientes tem sido indicada na literatura como um dos principais no controle das alterações bio-geoquímicas dos solos presentes nesses locais (SHERMAN et al., 1998; KRISTENSEN et al. 2000; GLEASON et al., 2003; NIELSEN et al., 2003; MARCHAND et al., 2004).

As plantas afetam a físico-química destes solos à medida que promovem o transporte de solutos e gases para a região da rizosfera (MENDELSSOHN et al., 1981). Inúmeras evidências obtidas nas duas últimas décadas indicam que as espécies de mangue são capazes de oxidar suas rizosferas através da translocação de oxigênio absorvido pelas estruturas radiculares nas porções superficiais do solo até as estruturas radiculares localizadas em sub-superfície permitindo sua difusão para o solo do entorno (MCKEE et al., 1988; MCKEE, 1993; CLARK et al., 1998; GLEASON et al., 2003; MARCHAND et al., 2004).

Desta forma, elementos sensíveis a mudanças nas condições redox (especialmente o ferro e o enxofre) têm sua dinâmica alterada como resultado da atividade biológica podendo sofrer incrementos ou diminuições em suas concentrações na água intersticial e nas diversas frações da fase sólida (HINES et al., 1984; OTERO; MACÍAS, 2002). Neste sentido, as mudanças com a profundidade encontradas para o Fe ligado à fração pirítica nas parcelas vegetadas parecem

seguir esta dinâmica uma vez que suas concentrações foram mais baixas em superfície onde o ambiente redox se encontra sob condições óxicas/subóxicas (SP Eh 0-20 cm: $\approx +374$ mV; Rh Eh 0-20-cm: +198 a +366 mV; AV Eh 0-20cm: +254 a +354 mV). Estes resultados corroboram a hipótese de que a oxidação da fração pirítica se dá principalmente pela ação do sistema radicular das plantas aí concentrado nesta porção superficial do solo (Figura 3.7). A oxidação da fração pirítica seria ainda responsável pelo surgimento de condições de moderadamente a extremamente ácidas (pH de 3.8 a 5.5; Figura 3.4) nestas camadas. A correlação inversa altamente significativa entre os valores de pH e Eh encontrada (Figura 3.5) também apóia esta hipótese. De fato, estudos recentes em manguezais da Guiana Francesa (MARCHAND et al., 2004) atribuem esta correlação negativa ao processo de oxidação da pirita conforme indica a reação (1).

Em profundidade, onde ocorre uma diminuição na densidade de raízes vivas (Figura 3.7), as condições redox passam a ser mais redutoras (Eh: +34 mV, +95 mV para AV e RH respectivamente) chegando a valores correspondentes a condições anóxicas nas camadas onde há ausência de raízes vivas (< 40 cm).

Por outro lado, tanto no verão como no inverno, as concentrações de Fe pirítico na parcela sem vegetação se mostraram inferiores àquelas encontradas para as parcelas vegetadas. Este fato pode estar relacionado ao efeito das plantas sobre os solos uma vez que exudatos das raízes favorecem a redução bacteriana do sulfato (ALONGI et al., 2001) e que a própria aeração promovida pelo sistema radicular facilita a formação de espécies de S parcialmente oxidadas (polisulfetos) que permitem a síntese direta da pirita, de acordo com a reação (2). (RICKARD 1975, GIBLIN; HOWARTH 1984; GIBLIN 1988).

Quanto às concentrações de Fe reativo, as camadas superficiais dos compartimentos vegetados mostram um claro enriquecimento, especialmente nas frações correspondentes aos oxidróxidos de Fe (III), em relação às camadas de sub-superfície (Figura 3.9). Esta distribuição é também explicada pela oxidação da pirita gerada pelo transporte de O_2 através do sistema radicular das plantas. Durante o processo de oxidação da pirita o Fe^{2+} produzido encontra, nas camadas superficiais, condições óxicas favoráveis à sua precipitação sob a forma de óxidróxidos de Fe (III), conforme mostram as reações (1) e (3) (CLARK et al., 1998).

A maior incorporação do Fe reativo à fração pirítica em sub-superfície contribui para este padrão de distribuição com a profundidade. Os maiores valores de Fe pirítico e os mais elevados graus de piritização (DOP) nas camadas profundas (Figuras 3.10 e 3.11) suportam esta idéia.

3.2.3.2 Variações sazonais nas concentrações de sulfetos de ferro

Os compostos de enxofre são tidos como de importância chave para os ciclos biogeoquímicos ativos em ambientes costeiros alagados principalmente pelo fato de a redução bacteriana do sulfato (RBS) ser considerada, muitas vezes, como a forma de respiração preponderante nestes locais (MACKIN; SWIDER, 1989). Entretanto estudos recentes indicam que a contribuição deste processo na mineralização da matéria-orgânica pode variar em função de inúmeros fatores como, por exemplo, em função das variações sazonais e da atividade da comunidade bentônica (KRISTENSEN et al., 2000). Esta afirmação está de acordo com os resultados encontrados neste trabalho uma vez que as concentrações dos principais produtos da redução bacteriana do sulfato (frações AVS e pirítica) variaram significativamente com as diferentes estações do ano (Figuras 3.8 e 3.10).

No caso das parcelas vegetadas, as elevadas temperaturas do verão promovem não só um aumento na atividade das plantas como também incrementam as taxas de evapotranspiração. Como consequência, destes dois processos a difusão de oxigênio para a região da rizosfera se intensifica favorecendo o surgimento de condições mais oxidantes nas porções superficiais do solo e, portanto, a oxidação das formas reduzidas de ferro e enxofre (AVS e pirita, Figuras 3.8 e 3.10). De fato, em um estudo sazonal realizado em ambientes correlatos aos manguezais (marismas da Galícia, Espanha) Otero e Macías (2002) consideram que a difusão passiva do oxigênio para o solo, promovida pela evapotranspiração, se intensifica no verão. A correlação negativa altamente significativa ($p < 0.0001$) encontrada entre a massa de raízes vivas e as concentrações de Fe pirítico no verão apóia esta hipótese (Figura 3.12a), assim como os menores valores de pH encontrados na água intersticial de todos os compartimentos (Figura 3.6). No inverno, esta correlação passa a ser positiva (Figura 3.12b) fato que pode estar relacionado à liberação de exudatos das raízes que favorecem o processo da redução bacteriana do sulfato. De fato, em um estudo realizado em manguezais da Tailândia, Alongi et al., (2001) encontraram correlações positivas e altamente significativas entre a massa de raízes vivas e as taxas de sulfato

redução, o que levou os autores a considerarem que exudatos das raízes do mangue estimulam a atividade das bactérias redutoras do sulfato (BRS).

Figura 3.12- Correlações entre os valores de Fe pirítico e massa de raízes vivas das camadas superficiais (0-5, 5-10, 10-15 e 15-20cm) das parcelas vegetadas (SP, AV e RH) nas épocas do verão (a) e inverno (b)

O fato da maioria dos compartimentos não apresentarem diferenças sazonais significativas quanto ao DOP pode estar relacionado ao fato de que no verão ocorre, não só uma perda (oxidação) da fração pirítica, mas também, uma perda de ferro do sistema. Neste sentido, os valores de pH ácidos encontrados, especialmente nas parcelas com vegetação (Figura 3.4), estariam favorecendo a mobilização e, conseqüentemente, a saída deste elemento do sistema. Os maiores valores de Fe reativo encontrados no inverno (Figura 3.9), assim como os elevados valores de Fe^{2+} encontrados na água intersticial (ver capítulo 4), reforçam esta hipótese.

Quanto à fração AVS (Figura 3.8), os maiores valores encontrados na parcela vegetada por *Spartina* ($5,1 \pm 6,07 \mu\text{mol g}^{-1}$), quando comparados aos compartimentos AV e RH ($0,31 \pm 0,42 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $0,52 \pm 0,73 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente), podem estar relacionados à sua posição fisiográfica na ilha (borda) a qual permite que este local permaneça mais tempo inundado pela maré e, portanto, sob condições anóxicas.

No caso da parcela sem vegetação (SED), devido tanto à ausência do efeito oxidante das plantas como ao fato desta se encontrar sob o efeito da maré durante mais tempo, se esperava obter maiores concentrações de Fe pirítico e valores de DOP. Entretanto, esta parcela apresentou, no verão, os menores valores de Fe pirítico, DOP e AVS (Figuras 3.8, 3.10 e 3.11). Estes valores estão relacionados à atividade dos caranguejos (*Uca* spp) na área de estudo. De fato, durante as

etapas de amostragem foi possível observar uma maior atividade desta macro-fauna do mangue no verão, sendo esta especialmente evidente na parcela SED (Figura 3.13).

Figura 3.13- Fotografia do compartimento SED (compartimento SP ao fundo) nas épocas de amostragem do inverno (a) e verão (b). (c) detalhe de um indivíduo da macro-fauna dominante na área (*Uca* spp.)

Nesta parcela foram encontradas cerca de 210 tocas/m² no verão, enquanto no inverno apenas 30/m². De fato estudos têm demonstrado que tanto a busca por alimento como a atividade reprodutiva deste gênero de macro-invertebrado se intensificam no verão (REINSEL, 2004; LITULO, 2005a; LITULO, 2005b). Desta forma, o retrabalhamento das partículas do sedimento durante a busca por alimento e da construção de canais, acaba por permitir o transporte de oxigênio para o substrato, facilitando a sua oxidação. Esta hipótese se encontra em conformidade com os valores de pH encontrados neste compartimento (Figura 3.6) os quais são

significativamente mais baixos no verão ($P < 0,01$). A bioturbação permite ainda o transporte de matéria orgânica não-decomposta e compostos oxidantes para as camadas sub-superficiais (HINES; JONES, 1985; KOSTKA et al., 2002) resultando em porções oxidadas e/ou microsítios oxidados dispostos também em sub-superfície em função da disposição dos canais biológicos, fato que explica as diferenças sazonais encontradas nos valores de AVS e Fe pirítico (Figuras 3.8 e 3.10) também nas camadas mais profundas do compartimento SED.

3.3 Conclusões

Assim como em trabalhos prévios (MCKEE et al., 1988; MCKEE, 1993; CLARK et al., 1998; GLEASON et al., 2003; MARCHAND et al., 2004), nossos resultados evidenciam um intenso efeito da vegetação do mangue sobre a condição redox dos solos através da translocação de oxigênio absorvido pelas lenticelas nas estruturas radiculares presentes em superfície até as estruturas radiculares localizadas em sub-superfície, permitindo sua difusão para o solo do entorno. No caso da parcela vegetada por *Spartina* spp., nossos resultados também estão de acordo com os de estudos anteriores à medida que evidenciam a capacidade desta gramínea em alterar as propriedades físico-químicas dos substratos através da condução de oxigênio em profundidade (VALE et al., 1990; MADUREIRA et al., 1997; SUNDBY et al., 1998). As diferenças encontradas na especiação das formas de ferro e enxofre entre a parcela sem vegetação e as vegetadas demonstram que a atividade das plantas é de fundamental importância no ciclo biogeoquímico destes elementos e que as modificações químicas encontradas são, portanto, resultados das interações solo-planta.

Variações sazonais claras na biogeoquímica do Fe e S foram também encontradas sendo, em grande parte, governadas pela ação conjunta das plantas e da macro-fauna nos solos e sedimentos de mangue estudados. No verão dois processos opostos parecem ocorrer simultaneamente. Com o aumento das temperaturas a atividade das BRS é intensificada e, com isso, a síntese da pirita. Por outro lado, nesta estação tanto as plantas como a macro-fauna se encontram mais ativas gerando condições para a oxidação desta fração mineral. Na parcela sem vegetação fica clara a contribuição da atividade dos caranguejos no processo de oxidação da pirita e, portanto, a existência de um efeito combinado das plantas e da bioturbação no controle dos processos biogeoquímicos dos solos de mangue.

Referências

ALONGI, D.M.; TIRENDI, F.; GOLDRICK, A. Organic matter oxidation and sediment chemistry in mixed terrigenous-carbonate sands of Ningaloo Reef, Western Australia **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 54, p. 203-219, 1996.

ALONGI, D.M.; WATTAYAKORN, G.; PFITZNER, J.; TIRENDI, F.; ZAGORSKIS, I.; BRUNSKILL, G.J.; DAVIDSON, A.; CLOUGH, B.F. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 179, p. 85-103, 2001.

BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal of Science**, New Haven, v. 268, p. 1-23, 1970.

CLARK, M.W.; MCCONCHIE, D.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in Avicennia-dominated mangrove sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 149, p. 147-171, 1998.

FORTIN, D., LEPPARD, G.G., TESSIER, A. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 57, p. 4391-4404, 1993.

FROELICH, P.N.; KLINKHAMMER, G.P.; BENDER, M.L.; LURDTKE, N.A.; HEATH, G.R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D.; HARTMAN, B.; MAYNARD, V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 43, p. 1075-1090, 1979.

GIBLIN, A. Pyrite formation in marshes during early diagenesis. **Journal of Geomicrobiology**, Bristol, v. 6, p. 77-97, 1988.

GIBLIN, L., HOWARTH, R.W. Porewater evidence for a dynamic sedimentary iron cycle in salt marshes. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 29, p. 47-63, 1984.

GLEASON, S.M.; EWEL, K.C.; HUE, N. Soil redox conditions and plant-soil relationships in a micronesia mangrove forest Estuarine. **Coastal and Shelf Science**, London, v. 56, p. 1065-1074, 2003.

HINES, M.E.; LYONS, W.B.; ARMSTRONG, P.B.; OREM, W.H.; SPENCER, M.J.; GAUDETTE, H.E. Seasonal metal remobilization in the sediments of Great Bay, New Hampshire, **Marine Chemistry**, Durham, v. 15, p. 173-187, 1984.

HINES, M.E.; JONES, G.E. Microbial biogeochemistry in the sediments of Great Bay. New Hampshire. Estuarine, **Coastal and Shelf Science**, London, v. 20, p. 729-742, 1985.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 29, p. 119-144, 1990.

KING, G.M. Patterns of sulfate reduction and sulfur cycle in a South Carolina salt marsh. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 33, p. 376-390, 1988.

KOSTKA, J.E.; LUTHER, G.W. Partitioning and speciation of soil phase iron in saltmarsh sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 58, p. 1701-1710, 1994.

KOSTKA, J.E.; ROYCHOUDHURY, A.; VAN CAPPELLEN, P. Rates and controls of anaerobic microbial respiration across spatial and temporal gradients in saltmarsh. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 60, p. 49-76, 2002.

KRISTENSEN, E.; ANDERSEN, F.O.; HOLMBOE, N.; HOLMER, M.; THONGTHAM, N. Carbon and nitrogen mineralization in sediments of the Bangrong mangrove area, Phuket, Thailand. **Aquatic Microbial Ecology**, Oldendorf Luhe, v. 22, p. 199-213, 2000.

LITULO, C. Population biology of the fiddler crab *Uca annulipes* (Brachyura: Ocypodidae) in a tropical East African mangrove (Mozambique) Estuarine. **Coastal and Shelf Science**, London, v. 62, p. 283-290, 2005.

LITULO, C. Population structure and reproductive biology of the fiddler crab *Uca inversa* (Hoffman, 1874) (Brachyura: Ocypodidae). **Acta Oecologica**, Paris, v. 27, p. 135-141, 2005.

MACKIN, J.E.; SWIDER, K.T. Organic matter decomposition pathway and oxygen consumption in coastal marine sediments. **Journal of Marine Research**, New Haven, v. 47, p. 681-716, 1989.

MADUREIRA, M.J.; VALE, C.; SIMÕES GONÇALVES, M.L. Effect of plants on sulphur geochemistry in Tagus salt-marshes sediments. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 58, p. 27-37, 1997.

MARCHAND, C.; BALTZER, F.; LALLIER-VERGÈS, E.; ALBÉRIC, P. Pore-water chemistry in mangrove sediments: Relationship with species composition and developmental stages (French Guiana) **Marine Geology**, Amsterdam, v. 208, p. 361–381, 2004.

MCKEE, K.L. Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution-reciprocal effects? **The Journal of Ecology**, Oxford, v. 81, p. 477-487, 1993.

MCKEE, K.L.; MENDELSSOHN, I.A.; HESTER, M.W. Reexamination of pore water sulfide concentrations and redox potentials near the aerial roots of *Rhizophora mangle* and *Avicennia germinans*. **American Journal of Botany**, Columbus, v. 75, p. 1352-1359, 1988.

MENDELSSOHN, I.A.; MCKEE, K.L.; PATRICK, W.H. Oxygen deficiency in *Spartina alterniflora* roots: metabolic adaptation to anoxia. **Science**, Washington, v. 214, p. 439-441, 1981.

MOESLUND, L.; THAMDRUP, B.; JORGENSEN, B.B. Sulfur and iron cycling in a coastal sediment: radiotracer studies and seasonal dynamics. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 27, p. 129-152, 1994.

NICKERSON, N.H.; THIBODEAU, F.R. Association between porewater sulfide concentrations and the distribution of mangroves. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 1, p. 183-192, 1985.

NIELSEN, O. I.; KRISTENSEN, E.; MACINTOSH, D.J. Impact of fiddler crabs (*Uca* spp.) on rates and pathways of benthic mineralization in deposited mangrove shrimp pond waste **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, Amsterdam, v. 289, p. 59– 81, 2003.

OTERO, X.L., MACÍAS- VÁZQUEZ, F., Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 61, p. 247-268, 2002.

PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soil. **Advances in Agronomy**, New York, v.24, p.29-96, 1972.

REINSEL, K. Impact of fiddler crab foraging and tidal inundation on an intertidal sandflat: season-dependent effects in one tidal cycle. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, Amsterdam, v. 313, p. 1- 17, 2004.

RICKARD, D., Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. **American Journal of Science**, New Haven, v. 275, p. 636-652, 1975.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Os Manguezais de Cananéia (25°S, Brasil). II - Um projeto integrado para avaliação do Ecossistema/Estrutura. **Revista Atlântica**, Rio Grande, v. 2, n. 5, p. 108, 1982.

SHAEFFER-NOVELLI, Y.; MESQUITA, H. S. L.; CINTRON-MOLERO, G. The Cananéia lagoon estuarine system, São Paulo, Brazil. **Estuaries**, Columbia, v. 13, p. 193-203, 1990.

SHERMAN, R.E.; FAHEY, T.J.; HOWARTH, R.W. Soil-plant interactions in a neotropical mangrove forest: iron, phosphorus and sulfur dynamics. **Oecologia**, Berlin, v. 115, p. 553-563, 1998.

SHULZ, H.D. Redox Measurements in Marine Sediments. In: SCÜRING, J.; SHULZ, H.D.; FISCHER, W.R.; BÖTTCHER, J.; DUIJNISVELD, W.H.M. (Ed.). **Redox: Fundamentals Processes and Applications**. Berlin: Springer, 2000. Kap. 19, p. 235-246.

SOUZA, L.A.P.; TESSLER, M.G.; GALLI, V.L. O gráben de Cananéia. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 26, p. 139-150, 1996.

SUNDBY, B.; VALE, C.; CAÇADOR, I.; CATARINO, F.; MADUREIRA, M.J.; CAETANO, M.. Metal-rich concretions on the roots of salt marsh plants: mechanism and rate formation. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 43, p. 245-252, 1998.

SYSTAT. **Sigmastat for Windows 3.1.**, Evanston, 2004.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M.; Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, p. 844-855, 1979.

THIBODEAU, F.R.; NICKERSON, N.H. Differential oxidation of mangrove substrate by *Avicennia germinans* and *Rhizophora mangle*. **American Journal of Botany**, Columbus, v. 73, p. 512-516, 1986.

VALE, C.; CATARINO, F.M.; CORTESÃO, C.; CAÇADOR, M.I.. Presence of metal- rich rhizoconcretions on the roots of *Spartina maritima* from the salt marshes of the Tagus estuary, Portugal. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 97/98, p. 617-626, 1990.

4 GEOQUÍMICA DA ÁGUA INTERSTICIAL DE SOLOS DE MANGUE DA ILHA DE PAI MATOS (CANANÉIA-SP): VARIAÇÕES ESPACIAIS E COM A PROFUNDIDADE

Resumo

Geoquímica da água intersticial de solos de mangue da Ilha de Pai Matos (Cananéia-SP): variações espaciais e com a profundidade

As características geoquímicas de solos e sedimentos de ambientes estuarinos resultam da complexa interação existente entre inúmeros fatores físicos (marés, precipitação, topografia etc) e biológicos (atividade microbiana, atividade da flora e da fauna etc). Da mesma forma, as características físico-químicas destes solos têm sido apontadas como um dos fatores responsáveis pela zonação das espécies de mangue. Neste sentido, numerosos trabalhos têm explorado a relação existente entre o padrão de distribuição das espécies de mangue e os atributos de caráter edáfico (salinidade, potencial redox, pH, concentração de sulfetos na água intersticial) os quais são de reconhecida importância para o desenvolvimento da vegetação dos manguezais. Com o objetivo de se determinar se os atributos edáficos regem ou são regidos pelo padrão de distribuição das espécies vegetais foi realizado um estudo sobre a variação espacial das condições geoquímicas da água intersticial de um sistema de mangue, levando-se em conta todos os compartimentos que o constituem. Para isso, foram determinados na água intersticial os valores de pH, Eh, salinidade e as concentrações de Mn, Fe e HS^- , além de uma caracterização da fase sólida (COT, Fe total, S total, Mn total, AVS, C biomassa e porcentagem de areia) dos substratos de um ecossistema de mangue do litoral sul do Estado de São Paulo. Neste estudo foram analisados cinco compartimentos de vegetação distintos, situados ao longo de uma transeção de 180 m sendo 04 colonizados por diferentes espécies de plantas vasculares (*Spartina* SP, *Laguncularia* LAG, *Avicennia* AV e *Rhizophora* RH) e 01 sem vegetação (SED). Os resultados obtidos indicam variações importantes nas condições físico-químicas da água intersticial entre os compartimentos com vegetação e o SED. Nos compartimentos vegetados foram identificados dois ambientes geoquímicos distintos, sendo eles: (i) os 20 cm superficiais, onde se concentra a maior quantidade de raízes, com presença de condições óxicas ($\text{Eh} > 350$ mV) a subóxicas (Eh : 100-350), ácidas e concentrações elevadas de Fe e Mn na água intersticial; (ii) a camada abaixo

dos 20 cm de profundidade, onde se encontra um ambiente geoquímico anóxico, com um significativo aumento da concentração de HS^- e concomitante redução da concentração de Fe e Mn dissolvidos. O aumento de S total e da fração AVS com a profundidade, juntamente com a redução dos teores de C orgânico, indica que a diminuição das concentrações de Fe e Mn se deve à precipitação de sulfetos metálicos. O sedimento, por outro lado, apresentou um perfil homogêneo do ponto de vista de suas características físico-químicas, apresentando condições sempre anóxicas, entretanto com reduzidas concentrações de HS^- na água intersticial e valores de pH neutros a ligeiramente alcalinos. A exemplo do que se observou nos substratos vegetados, em profundidade, esta parcela mostra um significativo aumento nas concentrações de HS^- e S total, o que indica que as condições favorecem a síntese e estabilidade de sulfetos metálicos (AVS, pirita).

Palavras-chave: solos de mangue; química da água intersticial; variações espaciais; processos redox

Abstract

Pore water geochemistry in a mangrove system in the island of Pai Matos (Cananéia-Brazil): Spatial variation and variation with depth

Spatial variation and the variation with depth in salinity, pH, redox potential, and in the concentration of dissolved Mn, Fe²⁺ and sulphides in pore water were investigated in a mangrove system in the state of São Paulo (Brazil). Total organic carbon (TOC), S, Fe and Mn were analyzed in the solid phase, along with acid volatile sulphide (AVS), density of roots and percentage of sand. Five zones, situated along the length of a 180m transect were considered in the study. Four of these were colonized by different species of vascular plants (*Spartina* SP, *Laguncularia* LG, *Avicennia* AV and *Rhizophora* RH) and were denominated *soils*; the other was not colonized by vegetation, and was denominated *sediment* (SED). The results obtained indicate important differences between the physicochemical conditions of the pore water in the vegetated zones and the sediment. In the former, two geochemical environments were identified, in the upper 20 cm - where the largest quantity of roots are concentrated - the conditions were oxic (Eh>350 mV) or suboxic (Eh: 100-350), acidic and with high concentrations of Fe and Mn in the pore water. Below this depth the soil became anoxic and the concentration of sulphide (HS⁻) increased significantly at the same time as the concentrations of dissolved Fe and Mn decreased significantly. The increases in total S and the AVS fraction with depth, which were concurrent with a decrease in organic C, indicating that the decreases in Fe and Mn were due to the precipitation of metal sulphides. The sediment was homogeneous in terms of physicochemical conditions. The sediments were always anoxic, but with low concentrations of sulphide in the interstitial water, and were neutral or slightly alkaline. As in the soils, the concentration of sulphide and total S increased significantly with depth, indicating that the conditions favour the synthesis and stability of metal sulphides.

Keywords: mangrove soils, pore water chemistry, spatial variability, redox process

4.1 Introdução

As florestas de mangue cobrem uma área de aproximadamente 20 milhões de hectares em todo o mundo sendo as maiores florestas encontradas em países como Malásia, Índia, Brasil, Venezuela, Nigéria e Senegal (TOMLINSON, 1994). Estas áreas se caracterizam pela presença de solos salinos, com elevados conteúdos de matéria orgânica e submetidos a longos períodos de alagamento pela água do mar (BOTO; WELLINGTON, 1984; CLOUGH, 1992; MITSCH; GOSSELINK, 1993). A condição de alagamento promove uma queda na taxa de difusão de oxigênio no solo, causando o surgimento de condições anóxicas às quais está geralmente associada a produção de inúmeras substâncias potencialmente tóxicas (PONNAMPERUMA, 1972; CLOUGH, 1992; MCKEE, 1993). Devido a estas condições extremas, a vegetação nestes ambientes se caracteriza por ser altamente especializada e dotada de adaptações (rizóforos, pneumatóforos, lenticelas, glândulas excretoras de sais) que lhes permite modificar as características geoquímicas iniciais do substrato e, mais diretamente, da água intersticial. Neste sentido, inúmeros trabalhos têm sido realizados acerca dos efeitos das plantas sobre as condições redox destes solos (NICKERSON; THIBODEAU, 1985; BOTO; WELLINGTON, 1984; MARCHAND et al., 2004). De um modo geral, estes estudos sugerem que as plantas tendem a oxidar a rizosfera com o objetivo de reduzir o efeito tóxico das formas Mn^{2+} , Fe^{2+} e, principalmente, HS^- (ver JONES; ETHERINGTON, 1970; THIBODEAU; NICKERSON, 1986; KOCH; MEDELSSOHN, 1989; MCKEE, 1993). Da mesma forma, as características físico-químicas destes solos têm sido apontadas como um dos fatores responsáveis pela zonação das espécies de mangue. Neste sentido, numerosos trabalhos têm explorado a relação existente entre o padrão de distribuição das espécies de mangue e os atributos de caráter edáfico (salinidade, potencial redox, pH, concentração de sulfetos na água intersticial) os quais são de reconhecida importância para o desenvolvimento da vegetação dos manguezais (MCKEE, 1993; SHERMAN et al., 1998; MATTHIJS et al., 1999; GLEASON et al., 2003; MARCHAND et al., 2004). Por outro lado, os fatores responsáveis pelo padrão de distribuição das espécies de mangue e dos atributos edáficos nestes solos ainda são tidos como parcialmente desconhecidos (MCKEE et al., 1988; SHERMAN et al., 1998). De fato, apesar de diferenças na química da água intersticial e na atividade microbiana terem sido encontradas entre as distintas vegetações de mangue, os

mecanismos responsáveis por estas variações ainda são considerados pouco claros (ALONGI et al., 1998).

No litoral brasileiro as florestas de mangue ocupam uma área aproximada de 25.000 km² e, no entanto, os estudos realizados sobre a água intersticial destes solos ainda são escassos e parciais, uma vez que não incluem todos os compartimentos que compõem esta complexa unidade ambiental (ver TORRES et al., 1999). Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a variação espacial das condições geoquímicas da água intersticial de um sistema de mangue, levando-se em conta todos os compartimentos que o constituem, com o objetivo de se determinar se os atributos edáficos avaliados regem ou são regidos pelo padrão de distribuição das espécies vegetais. Para isso, foram determinados na água intersticial os valores de pH, Eh, salinidade e as concentrações de Mn, Fe e HS⁻. Adicionalmente foi realizada uma caracterização da fase sólida dos solos estudados por meio da análise granulométrica e dos teores totais de C orgânico (COT), S, Fe, Mn e sulfetos voláteis em meio ácido (AVS).

4.2 Desenvolvimento

4.2.1 Material e métodos

4.2.1.1 Áreas de estudo

A floresta de mangue estudada se encontra inserida em um dos setores que compõem o sistema estuarino/lagunar de Cananéia/Iguape localizada no litoral sul do Estado de São Paulo (Figura 4.1). Este sistema, com grande ocorrência de manguezais, ocupa uma área de 110km² e se encontra conectado com o Oceano Atlântico sul pelos canais de Cananéia e Icapara situados, respectivamente, nas porções sul e norte do sistema. O fluxo de marés e a drenagem continental de diversos rios pequenos são responsáveis pela a circulação de água nos canais do estuário. A amplitude média de maré no sistema é de 0,82m. A temperatura média anual da região é 21,2°C e a precipitação média anual é de 2.200 mm. As precipitações máximas ocorrem entre os meses de Janeiro e Março, com valores médios mensais de 266,9 mm, e as mínimas em Julho e Agosto, com médias mensais de 95,3 mm (SCHAEFFER-NOVELLI, 1982; SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990).

4.2.1.2 Amostragem e quantificação de raízes

Com o objetivo de se verificar a interação existente entre a rizosfera e as condições geoquímicas da água intersticial nos solos estudados, foi determinada a distribuição vertical da massa de raízes vivas e mortas pelo método proposto por Castellanos et al. (1994). Em cada compartimento de vegetação foi obtida uma amostra de solo com tubos de PVC (0,05 m de diâmetro e 0,5 m de comprimento). As amostras foram extraídas no laboratório e seccionadas em intervalos de 1 cm. Para a quantificação da massa de raízes (vivas e mortas) as amostras foram lavadas através de peneiras com abertura de malha de 0,5 mm para se separar o material mineral das raízes. A separação entre raízes vivas e mortas foi realizada visualmente, com posterior secagem do material até peso constante (80°C).

4.2.1.3 Amostragem e procedimentos analíticos

A amostragem foi realizada na Ilha de Pai Matos em Setembro de 2004. Todas as amostras foram coletadas na maré baixa e ao longo de uma transeção de 180 m que segue o eixo central da ilha onde são encontrados 05 compartimentos distintos de vegetação (Figura 4.1). Na porção mais externa da ilha se encontra um banco de sedimento não-vegetado que, no presente trabalho, será denominado como SED. O compartimento seguinte corresponde a uma faixa monoespecífica vegetada pela gramínea *Spartina* spp. (SP), que corresponde à primeira franja de vegetação que se instala sobre os sedimentos deixados na planície de maré. Na borda da ilha, logo atrás da faixa ocupada pela *Spartina* spp. e em posição ligeiramente mais elevada, se encontra o compartimento vegetado pela espécie *Laguncularia racemosa* (LAG) seguido por um bosque de *Rhizophora mangle* (RH). Finalmente, na posição mais elevada e interna da ilha, encontra-se um bosque semi-específico de *Avicennia schauerianna* (AV) (Figura 4.1).

A coleta dos solos em cada compartimento foi realizada em seis repetições e em parcelas com 1m² de área. Todas as amostras foram coletadas com tubos de PVC com 0,05 m de diâmetro e 0,5 m de comprimento. Após a coleta os tubos com amostra foram fechados hermeticamente, mantidos sob refrigeração (aproximadamente 4 °C) e transportados em posição vertical até o laboratório.

Figura 4.1- Região onde foi realizado o estudo no litoral sul do Estado de São Paulo com a localização da Ilha de Pai Matos. No detalhe, representação gráfica dos diferentes compartimentos de vegetação presentes na ilha. N.M.M. : nível médio do mar

O potencial de oxi-redução (Eh) das amostras foi obtido no campo com aparelho portátil, dotado de eletrodo de platina, sendo as medidas tomadas depois de decorridos vários minutos de equilíbrio entre as amostras e o eletrodo. As leituras finais foram corrigidas pela adição do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244 mV). No laboratório, as amostras foram seccionadas (0-0,1m, 0,1-0,2 e 0,2-0,3m) e sub-amostras, do centro de cada secção de solo, foram coletadas sob fluxo de nitrogênio e colocadas em tubos de polipropileno de 50 mL. Posteriormente, cada tubo foi purgado com N₂ durante 1 minuto, fechado hermeticamente e centrifugado a 10.000 rpm durante 30 minutos a 4° C (Sorvall RC 5C Plus) para extração da água intersticial (RODEN; TUTTLE, 1993; OTERO; MACÍAS, 2002a). Uma vez decorrido o tempo de centrifugação, sub-amostras de água intersticial foram coletadas e filtradas em membranas de celulose de 0,45µm (Millipore) para a determinação de sulfetos (HS⁻), Fe²⁺ e Mn dissolvidos além de sulfato e cloreto. As concentrações de HS⁻, Fe²⁺ e Mn foram determinadas imediatamente após a extração da água. A determinação de Fe²⁺ foi feita pelo método colorimétrico da ortofenantrolina a 510nm, as concentrações de Mn dissolvido foram obtidas diretamente nos extratos por espectrometria de absorção atômica, enquanto o sulfeto dissolvido

foi medido colorimetricamente a 670nm pelo método de Cline (1969). Sulfato e cloreto foram determinados em Cromatógrafo iônico Dionex 4500i. Em outras sub-amostras de água intersticial foram determinados o pH e a salinidade utilizando um eletrodo de vidro (calibrado com soluções padrão de pH 4.0 e 7.0) e um refratômetro, respectivamente. Nas amostras de solo restante foram determinados os teores de carbono associados à biomassa microbiana (C biomassa) pela técnica de fumigação-extração (VANCE et al., 1987).

Para a análise da fase sólida uma amostra adicional foi coletada e analisada para a determinação de sulfetos voláteis em meio ácido (AVS), determinado segundo o método proposto por Kostka; Luther (1994). De acordo com este método, o sulfeto da fração AVS foi liberado da amostra úmida (0.5 –1.0g) com 25mL de uma solução HCl 1N durante 40-50 minutos em frascos de reação previamente desoxigenados. A digestão foi realizada em frascos hermeticamente fechados e submetidos a um fluxo contínuo de nitrogênio mantido o menos intenso possível. O H₂S produzido pela reação do ácido com a fração AVS foi arrastado pela corrente de nitrogênio até tubos contendo 25mL de acetato de zinco 3%, 1mL de H₂SO₄ (conc.) e 4mL de reagente diamida ficando os sulfetos retidos sob a forma de ZnS. A concentração de sulfetos foi determinada colorimetricamente em espectrofotômetro no comprimento de onda de 670nm depois de passados 30 minutos para a estabilização da cor (CLINE, 1969). As amostras de solo restantes foram secas a 45 °C durante 24 horas e pulverizadas em moinho de ágata para a determinação dos teores totais de carbono orgânico (COT) e enxofre em analisador elementar LECO-CNS 2000. Esta análise foi realizada depois de se proceder a remoção do carbono inorgânico por meio de um tratamento com HCl 6N. Os teores totais de Fe e Mn foram analisados por fluorescência de raios-X e a porcentagem de areia foi determinada pelo peneiramento de 10 gramas de amostra em peneiras com abertura de 50 µm.

4.2.1.4 Análises estatísticas

As diferenças entre compartimentos foram obtidas pela análise da variância (ANOVA) seguida do teste de Tukey. As diferenças entre profundidades foram calculadas pelo teste-t ou pelo teste de Mann-Whitney (não-paramétrico), quando o teste de normalidade falhou. As relações entre as diferentes variáveis foram determinadas pelo cálculo dos coeficientes de

correlação de Spearman (r_s). Todas as análises foram realizadas fazendo uso do programa SygmaStat 2.0.

4.2.2 Resultados

4.2.2.1 Massa de raízes

O padrão de distribuição da densidade de raízes com a profundidade apresentou diferenças entre as espécies. Na parcela vegetada por *Spartina* as maiores densidades de raízes vivas foram encontradas nos 15 cm superficiais do solo com valores variando entre 15-20 g m⁻². Abaixo desta profundidade a densidade de raízes vivas diminuiu ligeiramente até os 25 cm de profundidade onde há o desaparecimento das raízes. As raízes mortas aparecem abaixo dos 10 cm e constituem uma parte importante da massa total de raízes (Figura 4.2). Uma distribuição similar foi encontrada por Otero; Macías (2002) em solos de marisma do noroeste da Espanha vegetados pela espécie *Spartina marítima*.

Figura 4.2- Distribuição vertical da massa de raízes vivas e mortas nos compartimentos vegetados da área de estudo

Uma distribuição similar de raízes vivas foi encontrada para as parcelas vegetadas por *Laguncularia* e *Avicennia*. Nestes compartimentos, a maior densidade de raízes vivas foi encontrada nos 10 cm superficiais do solo (*Laguncularia*: 25-55 g m⁻², *Avicennia*: 10-60 g m⁻²), ainda que estas chegam a alcançar os 35 cm de profundidade. Por outro lado, na parcela ocupada por *Rhizophora*, a maior densidade de raízes foi encontrada nas camadas mais profundas (15-25

cm; $10-131 \text{ g m}^{-2}$) do solo. Para as três espécies arbóreas (LAG, RH e AV) a massa de raízes mortas foi elevada e superior à de raízes vivas.

4.2.2.2 Caracterização de solos e sedimentos

Apesar das curtas distâncias que separam os pontos de amostragem, a composição do substrato da Ilha de Pai Matos variou entre os diferentes compartimentos e profundidades estudadas (Tabela 4.1). A porcentagem de areia oscilou entre 0,5%, na porção superficial do compartimento SP, e mais de 70%, nos compartimentos LAG e SED. Elevadas porcentagens de areia foram também obtidas em AV (16-33%), enquanto RH e SP apresentaram valores baixos em superfície apesar de, em alguns casos, ocorrer um aumento das porcentagens de areia nas camadas mais profundas. A exemplo da porcentagem de areia, os teores de COT também apresentaram oscilações importantes, com os valores mais elevados aparecendo nos compartimentos vegetados (~5-7%). A distribuição dos valores de COT com a profundidade se mostrou irregular e, portanto, com um comportamento característico de solos desenvolvidos em ambientes sedimentares. Apesar destas oscilações com a profundidade, cabe ressaltar que os maiores valores de COT foram encontrados na porção superficial dos solos. O compartimento SED apresentou os menores valores de COT (~1%) e mudanças pouco pronunciadas com a profundidade. Os teores totais de S apresentaram uma distribuição similar à encontrada para os teores de carbono orgânico. De fato os valores de COT e S total apresentaram uma correlação altamente significativa ($r_s = 0.676$, $p < 0.001$, $n = 28$) indicando a associação de uma importante fração do S total à matéria orgânica do solo. Por outro lado, pode-se observar uma clara tendência de aumento dos valores de S total com a profundidade, enquanto os valores de COT diminuem, alcançando teores de 1% abaixo dos 20 cm de profundidade. Neste sentido, os valores integrados de S total (Σ de todos os compartimentos) foram significativamente superiores nas camadas sub-superficiais ($S_{\text{total}_{0-10\text{cm}}} = 0.39 \pm 0.2\%$, $S_{\text{total}_{0-20\text{cm}}} = 0.95 \pm 0.5\%$, $p < 0.05$). Estes resultados indicam que uma importante porção do S total se encontra na forma inorgânica e, provavelmente, associado à fração pirítica (FeS_2) (OTERO et al., 2005).

Tabela 4.1 - Porcentagem de areia, concentração de carbono orgânico total (COT), S total, Fe total, Mn total e AVS nos solos e sedimentos estudados. nd: dado não determinado

Prof. (cm)	Areia (%)	COT (%)	S Total (%)	Fe Total (%)	Mn Total (mg kg ⁻¹)	AVS (μmol g ⁻¹)
Sedimento (SED)						
1,5	77,0	1,0	0,07	1,23	511,2	0,09
4,5	71,0	1,1	0,23	1,14	404,2	1,51
8,0	67,1	nd	0,15	nd	nd	2,87
12,5	75,0	1,3	0,14	1,70	547,1	0,07
17,5	79,0	0,8	0,17	1,12	456,1	1,13
22,5	81,3	0,9	0,05	1,03	275,1	0,96
27,5	nd	nd	nd	nd	nd	0,03
<i>Spartina</i> (SP)						
1,5	0,78	4,3	0,54	5,00	2154	0,02
4,5	0,55	4,6	0,61	5,24	851,0	<0,02
8,0	2,64	nd	0,67	nd	nd	<0,02
12,5	2,86	3,68	0,74	6,03	2109	0,94
17,5	6,98	4,15	0,89	5,39	751,0	0,01
22,5	16,8	3,60	0,57	5,06	2162	4,30
27,5	38,1	2,43	0,26	2,93	800,0	1,07
<i>Laguncularia</i> (LAG)						
1,5	56,1	2,3	0,27	2,30	714,1	0,16
4,5	57,4	nd	0,23	2,33	nd	0,01
8,0	40,9	nd	0,13	nd	nd	2,90
12,5	56,4	2,3	0,24	2,29	322,6	0,04
17,5	57,7	2,0	0,27	2,01	281,1	<0,02
22,5	58,7	1,8	0,38	1,72	303,6	<0,02
27,5	72,5	0,9	0,42	1,05	247,3	0,05
<i>Rhizophora</i> (RH)						
1,5	6,64	5,6	0,35	5,66	274,0	<0,02
4,5	2,46	nd	0,67	nd	nd	<0,02
8,0	-	nd	0,43	nd	nd	0,02
12,5	9,35	5,6	0,34	5,60	165,1	<0,02
17,5	7,77	4,8	0,43	4,79	172,1	<0,02
22,5	7,34	5,184	1,05	5,14	128,2	0,01
32,5	10,7	nd	1,67	nd	nd	0,05
37,5	10,1	5,8	1,89	5,81	305,1	<0,02
<i>Avicennia</i> (AV)						
1,5	33,3	7,0	0,35	3,42	334,2	0,03
4,5	28,9	6,3	0,80	2,91		<0,02
12,5	15,6	4,9	1,23	4,96	227,4	0,07
17,5	29,8	5,4	0,59	5,42		<0,02
22,5	16,1	6,8	0,52	3,41	351,2	12,42
27,5	21,7	5,8	1,75	5,80	457,5	0,74
32,5	26,1	3,1	1,59	nd	nd	0,46

Quanto à fração AVS, as concentrações encontradas variaram de $12,42 \mu\text{mol g}^{-1}$ a valores inferiores ao limite de detecção do método ($<0.02 \mu\text{mol g}^{-1}$). Apesar das concentrações mais elevadas terem sido encontradas nas camadas mais profundas dos compartimentos SP e AV, a distribuição da fração AVS com a profundidade se mostrou irregular apresentando, em alguns casos, valores mais elevados em superfície (por exemplo, em SED e LAG) o que indica a presença de micro-sítios anóxicos na matriz destes substratos (HOWARTH, 1984; OTERO; MACÍAS, 2002). Os teores de Fe total também apresentaram grandes variações em pequenas distâncias. Os menores valores de Fe total foram encontrados em SED com porcentagens sempre inferiores a 1% enquanto os valores mais elevados aparecem na parcela SP, distante apenas 3 m de SED (Figura 4.1). Nas parcelas RH, AV e LAG os teores de Fe total se apresentaram em uma situação intermediária variando, na maioria dos casos, de 2-4%. No caso do Mn, os maiores teores totais foram também encontrados no compartimento SP, enquanto os menores valores se mostraram associados à camada intermediária (10-20 cm) das parcelas AV, RH e LAG.

4.2.2.3 Atributos físico-químicos e salinidade

A salinidade da água intersticial, de todos os compartimentos, se manteve sempre próxima aos valores encontrados na água do mar (31-34‰), não apresentando pronunciadas variações espaciais, especialmente nas camadas superficiais. Diferenças significativas nos valores de salinidade apareceram principalmente nas camadas mais profundas (Figura 4.3).

De modo geral, os valores mais elevados se mostraram associados ao solo vegetado por *Laguncularia* (LAG) (salinidade: 33-35‰), localizado na borda da ilha e em posição intermediária aos compartimentos mais externos (SED e SP) e internos da ilha (RH e AV). Os menores valores de salinidade foram obtidos no compartimento SED, provavelmente devido ao processo de evapotranspiração presente nas parcelas vegetadas o qual promove uma maior concentração iônica na água intersticial (DACEY; HOWES, 1984; OTERO; MACÍAS, 2002) dos solos sob vegetação.

Figura 4.3- Variações espaciais e com a profundidade dos valores de Eh (campo), pH e salinidade (água intersticial)

Os valores de pH apresentaram um decréscimo no sentido dos compartimentos mais internos da ilha. Nas camadas superficiais de RH e AV o pH atingiu os valores mais ácidos, oscilando entre 4,4-7,8 e 5,1-7,0, respectivamente (Figura 4.3). Os compartimentos mais próximos ao contato com o mar apresentaram os maiores valores de pH variando de 6,5 (SP) a 7,7 (SED). Em todos os compartimentos estudados os valores de pH apresentaram um aumento com a profundidade.

Por outro lado, os valores de Eh demonstraram um pronunciado aumento no sentido dos compartimentos mais internos da ilha e, na maioria dos casos, significativos decréscimos com a profundidade (Figura 4.2). Os valores máximos de Eh se mostraram associados à camada superficial de RH (+366 mV) e AV (+354 mV) enquanto os valores mínimos ocorreram nas camadas mais profundas de SP e AV (-56 e 34 mV, respectivamente).

4.2.2.4 Concentrações de manganês, ferro e sulfeto dissolvidos na água intersticial

As concentrações de Mn na água intersticial apresentaram uma forte variação em função dos distintos pontos amostrais e das distintas profundidades estudadas (Figura 4.2). As maiores concentrações de Mn se mostraram associadas à parcela SED (0-10 cm = $460 \pm 15 \mu\text{M}$) a qual apresentou valores sempre significativamente superiores aos encontrados nos outros compartimentos. Os solos sob *Laguncularia* ($\text{LAG}_{0-10} = 289,1 \pm 73 \mu\text{M}$) e *Spartina* ($\text{SP}_{0-10} = 137,5 \pm 138 \mu\text{M}$, $\text{SP}_{10-20} = 306 \pm 99 \mu\text{M}$) apresentaram valores de Mn intermediários, sendo os menores valores encontrados na porção mais interna da ilha (RH e AV) (Figura 4.4). Em profundidade, as concentrações de Mn de todos os compartimentos (exceto SP) sofrem uma significativa diminuição (Tabela 4.2), comportamento que se mostra bastante evidente nos solos do interior da ilha (RH e AV).

A exemplo das concentrações de Mn, os valores de Fe dissolvido apresentaram uma clara variação espacial. Neste caso, as maiores concentrações foram encontradas nas camadas superficiais dos solos do interior da ilha (Tabela 4.2). Os valores de Fe se mostraram especialmente elevados nos primeiros 20 cm da parcela sob vegetação de *Avicennia* ($\text{AV}_{0-10} = 1684 \pm 1060 \mu\text{M}$), os quais diferiram significativamente dos valores obtidos nos demais compartimentos (Figura 4.4). Abaixo dos 20 cm ocorre uma intensa diminuição nas concentrações de Fe da água intersticial.

Figura 4.4- Variações espaciais e com a profundidade nas concentrações de Mn, Fe e HS^- na água intersticial

De fato, os valores integrados de Fe (Σ de todos os compartimentos) apresentaram uma diminuição significativa com a profundidade ($Fe_{0-20} = 329,5 \mu M$, $Fe_{20-30} = 78,5 \pm 53,0 \mu M$, $p < 0,01$). Conforme mostra a Tabela 4.2, este comportamento se mostra mais evidente nas parcelas RH e AV. Na parcela vegetada por *Avicennia*, por exemplo, as concentrações de Fe passam de $1684 \pm 1060 \mu M$ nos primeiros 20 cm do solo a $87,54 \pm 76,8 \mu M$ nas porções mais profundas.

As concentrações de sulfeto (HS^-) na água intersticial se mostraram, em todos os compartimentos e profundidades analisadas, sempre inferiores às encontradas para Mn e Fe, com valores médios oscilando entre $0,21 \pm 0,41 \mu M$ (camada superficial da parcela RH) e $60,78 \pm 77,1$

μM (camada sub-superficial da parcela AV). Entre os compartimentos estudados, os maiores valores de HS^- se mostraram sempre associados à parcela vegetada por *Avicennia*, com os valores intermediários ocorrendo no compartimento RH.

Tabela 4.2- Concentrações médias ($\pm$ d.p.) de Mn, Fe e HS^- na água intersticial das camadas superficiais (0-10 cm) e sub-superficiais (20-30) dos solos e sedimentos estudados

	Concentrações médias $\pm$ d.p. 0-10 cm (n=5) (μM)	Concentrações médias $\pm$ d.p. 20-30 cm (n=5) (μM)	<i>p</i>	Tipo de teste	<u>Média 20-30 cm</u> Média 0-10 cm
Sedimento (SED)					
Mn	460,1 $\pm$ 15,1	396,9 $\pm$ 11,2	<0,001	M-W rst	0,86
Fe	66,44 $\pm$ 30,6	81,33 $\pm$ 37,0	=0,507	<i>t</i> -Test	1,22
HS^-	1,34 $\pm$ 0,09	2,76 $\pm$ 1,10	=0,008	M-W rst	2,05
<i>Spartina</i> (SP)					
Mn	137,5 $\pm$ 138	283,1 $\pm$ 66,7	=0,067	M-W rst	2,06
Fe	49,64 $\pm$ 103	97,92 $\pm$ 65,4	=0,151	<i>t</i> -Test	1,97
HS^-	0,52 $\pm$ 0,29	1,46 $\pm$ 0,76	=0,033	M-W rst	2,80
<i>Laguncularia</i> (LAG)					
Mn	289,1 $\pm$ 72,8	197,6 $\pm$ 34,5	=0,035	M-W rst	0,68
Fe	67,51 $\pm$ 43,0	108,5 $\pm$ 12,7	=0,151	<i>t</i> -Test	1,61
HS^-	0,94 $\pm$ 0,28	1,70 $\pm$ 0,30	0,008	M-W rst	1,81
<i>Rhizophora</i> (RH)					
Mn	148,3 $\pm$ 52,7	23,68 $\pm$ 9,55	=0,008	M-W rst	0,16
Fe	356,6 $\pm$ 211	21,25 $\pm$ 13,9	=0,008	M-W rst	0,06
HS^-	0,21 $\pm$ 0,41	5,90 $\pm$ 7,93	=0,016	M-W rst	28,09
<i>Avicennia</i> (AV)					
Mn	141,1 $\pm$ 85,4	42,26 $\pm$ 11,4	0,034	M-W rst	0,30
Fe	1684 $\pm$ 1060	87,54 $\pm$ 76,8	0,037	M-W rst	0,05
HS^-	3,82 $\pm$ 1,24	60,78 $\pm$ 77,1	0,016	<i>t</i> -Test	15,91

Por outro lado, cabe ressaltar que as concentrações mais elevadas de HS^- encontradas se mostram associadas à significativas reduções nos valores de Fe e Mn dissolvidos, conforme mostram a Tabela 4.2 e Figura 4.5.

Figura 4.5- Concentrações de Fe vs HS^- e Mn vs HS^- na água intersticial dos compartimentos estudados

Para determinar quais as formas de sulfeto de ferro estão tendo sua precipitação favorecida pelas condições químicas da água intersticial, os valores de atividade iônica (IAP) e dos produtos de solubilidade destas espécies foram plotados (linhas verticais pontilhadas, obtidas a partir de Davison, 1991) no diagrama apresentado na Figura 4.6. Os resultados mostram que as diferenças entre os compartimentos aparecem fundamentalmente em superfície onde a água

intersticial se mostra saturada para diferentes formas de sulfetos de ferro. Nas camadas mais profundas as diferenças entre compartimentos passam a ser menos pronunciadas e as concentrações de Fe^{2+} e sulfetos se tornam saturadas principalmente para as formas amorfas de FeS, greigita e mackinawita.

Figura 4.6- Comparação entre os valores de IAP e produtos de solubilidade (linhas verticais pontilhadas) de diferentes formas de sulfeto de ferro. Os valores dos produtos de solubilidade foram obtidos de Davison (1991)

4.2.2.5 Quantificação da biomassa microbiana (C biomassa)

Os valores de C biomassa oscilaram entre $1,0 \pm 0,37 \text{ mg C g}^{-1}$ (camada superficial do compartimento AV) e $0,18 \pm 0,02 \text{ mg C g}^{-1}$ (camada sub-superficial de SED) (Tabela 4.3).

Tabela 4.3- Valores médios ($\pm$ dp) C biomassa encontrados para os diferentes compartimentos e profundidade da Ilha de Pai Matos

Profundidade (cm)	<i>Avicennia</i>	<i>Rhizophora</i>	<i>Spartina</i>	Sedimento
mg C g ⁻¹ d.w				
0-10	1,0 $\pm$ 0,37	0,66 $\pm$ 0,11	0,74 $\pm$ 0,16	0,23 $\pm$ 0,06
20-30	0,74 $\pm$ 0,23	0,56 $\pm$ 0,14	0,38 $\pm$ 0,28	0,19 $\pm$ 0,22

Os valores de C biomassa dos compartimentos vegetados se mostraram significativamente superiores aos encontrados em SED apesar de não apresentarem diferenças significativas entre si (Figura 4.7). Da mesma forma nenhuma diferença significativa foi encontrada entre as diferentes profundidades analisadas (Tabela 4.4).

Figura 4.7- Valores de C biomassa em solos e sedimentos (média $\pm$ dp, n=6) considerando todas as profundidades de cada compartimento conjuntamente

Da mesma forma nenhuma diferença significativa foi encontrada entre as diferentes profundidades analisadas (Tabela 4.4).

Tabela 4.4- Comparação entre os valores de C biomassa dos compartimentos com vegetação e sem vegetação (SED). Diferenças obtidas pela análise da variância (ANOVA)

Com vegetação		Sem vegetação (SED)		p		
Superficial (0-10 cm)	Sub-superficial (20-30 cm)	Superficial (0-10 cm)	Sub-superficial (20-30 cm)	Compartimentos	Prof.	Interação
-----mg C g ⁻¹ p.s -----						
0,80 $\pm$ 0,20	0,62 $\pm$ 0,18	0,23 $\pm$ 0,06	0,19 $\pm$ 0,02	0,003	n.s	0,016

4.2.3 Discussão

4.2.3.1 Condições físico-químicas da água intersticial

As características geoquímicas de solos e sedimentos de ambientes estuarinos resultam da complexa interação existente entre inúmeros fatores físicos (marés, precipitação, topografia etc) e biológicos (atividade microbiana, atividade da flora e da fauna etc) (HINES, 1991; LUTHER et al., 1991; OTERO; MACÍAS, 2002). Os valores de Eh encontrados são um claro exemplo destas interações, uma vez que sua variação não pode ser explicada pela ação de um só fator. Neste sentido, os valores mais elevados encontrados se mostraram associados às camadas superficiais dos solos sob vegetação (SP, AV e LAG), os quais ocupam posições fisiográficas distintas e, portanto, estão submetidos a diferentes períodos de inundação. O compartimento SP, por exemplo, ocupa uma posição de 30 a 40 cm mais baixa do que a ocupada por RH e AV e, como consequência, esta sujeito a maiores períodos de inundação pela maré (Figura 4.1). Entretanto, está amplamente documentada na literatura a capacidade que as diferentes espécies de *Spartina* têm de transportar oxigênio desde sua parte aérea até seu sistema radicular e, desta forma, promover sua difusão para o solo do entorno (ver HOWES et al., 1981; DELAUNE et al., 1983; SÁNCHEZ et al., 1998). A partir deste mecanismo estas espécies evitam a toxicidade gerada pelas elevadas concentrações de sulfeto na água intersticial, o que lhes possibilita colonizar substratos anóxicos, nos quais outras espécies são incapazes de se instalar (SÁNCHEZ et al., 1998). No caso dos compartimentos vegetados por *Avicennia* e *Laguncularia*, os elevados valores de Eh encontrados na porção superficial dos solos estão relacionados à elevada densidade de raízes vivas presente nestas camadas (Figuras 4.2 e 4.3). De fato, trabalhos prévios têm encontrado resultados similares (MARCHAND et al., 2004). Estas duas espécies possuem um sistema radicular disposto de forma radial, dotado de pneumatóforos (estrutura responsável pelas trocas gasosas) dispostos perpendicularmente à raiz de sustentação. Estas estruturas podem apresentar comprimentos de até 30 cm, o que indica que o sistema radicular se desenvolve essencialmente nas camadas mais superficiais do solo (TOMLINSON, 2004). Este tipo de sistema radicular permite que estas espécies oxidem a porção superficial do solo, promovendo a manutenção de condições óxicas/subóxicas. Cabe ressaltar ainda que, o compartimento vegetado por *Laguncularia* se encontra na borda da ilha onde a drenagem é mais rápida e, portanto,

permite uma melhor aeração do solo (JORDAN, 1985; PRICE et al., 1988), fato que também deve estar relacionado aos elevados valores de Eh encontrados não só em superfície como também em sub-superfície. O solo sob *Rhizophora*, que ocupa uma posição fisiográfica similar a *Avicennia*, apresentou, em superfície, valores de Eh similares aos encontrados em AV. Os maiores valores de Eh encontrados em sub-superfície devem, entretanto, estar relacionados à maior densidade de raízes vivas nas camadas mais profundas deste compartimento. Assim, enquanto *Spartina* e *Avicennia* apresentam seus sistemas radiculares concentrados nos 20 cm superficiais do solo, *Rhizophora* mostrou uma maior densidade de raízes entre 15 e 30 cm de profundidade (Figura 4.2).

Os valores de Eh encontrados em SED (situado a menos de 3 metros da parcela SP) não apresentaram variações significativas com a profundidade, se mantendo sempre entre 30 e 75 mV. Em superfície, estes valores se mostraram inferiores aos encontrados nas parcelas com presença de vegetação, como consequência da ausência do efeito oxidante das plantas sobre as camadas superficiais do substrato. Por outro lado, os menores valores de Eh de sub-superfície se mostraram associados às parcelas com presença de vegetação (por exemplo, $SP_{Eh} = \sim -50$ mV), estando estas condições fortemente reduzidas localizadas abaixo do limite de distribuição das raízes. Estes resultados podem estar relacionados à presença de exudatos de raízes, constituídos principalmente por ácidos orgânicos de baixo peso molecular, os quais promovem um aumento da demanda por oxidantes pelos microorganismos e, conseqüentemente, a queda nos valores de Eh (ISAKSEN; FINSTERS, 1996; WIND; CONRAD, 1997; SHERMAN et al., 1998). As maiores concentrações de C biomassa encontradas em profundidade na parcela SP, e nas demais parcelas vegetadas, quando comparadas aos valores obtidos em SED apóiam esta hipótese (Figura 4.7 e Tabela 4.3). Os valores de Eh encontrados e o aumento da concentração de HS^- em profundidade são um indicativo de que a sulfato redução se constitui no processo dominante da mineralização da matéria orgânica do solo (PATRICK; JUGSUJINDA, 1992).

Os resultados de pH estão em consonância com os processos redox descritos anteriormente. Neste sentido, uma correlação negativa e altamente significativa foi encontrada entre os valores pH e Eh ($r = -0,636$; $p < 0,001$; $n = 37$, Figura 4.8a), estando os valores mais baixos de pH associados aos solos vegetados e com maior potencial redox (RH e AV), enquanto SED apresentou valores próximos à neutralidade (7-7,5) e, portanto, característicos de sedimentos costeiros não colonizados por plantas vasculares (ver BAA; SARALATHAN, 1999). Estes

resultados indicam que a aeração promovida pela atividade das plantas favorece a oxidação do solo e, portanto, promove sua acidificação. Entretanto, no caso das parcelas RH e AV, os valores extremamente ácidos encontrados (Figura 4.3) devem estar relacionados à oxidação de sulfetos de ferro (pirita, FeS) e sulfetos presentes na água intersticial (HS^-), conforme indicam as reações 1, 2 e 3.

O excesso de sulfato encontrado nas amostras superficiais dos solos sob vegetação (AV, RH, LAG e SP), evidenciado pelas relações SO_4/Cl encontradas (Figura 4.8b), apóiam esta hipótese.

Figura 4.8- (A) Correlação entre os valores de Eh e pH. (B) Relação molar $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ na água intersticial. A normalização da concentração de SO_4^{2-} com Cl parte do pressuposto de que as alterações nas concentrações de sulfato não são devidas a mudanças na salinidade e sim a processos redox. A relação molar encontrada na água do mar é de 0,05 e deste modo, valores inferiores ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- < 0,05$) indicam a ocorrência da redução do sulfato enquanto valores superiores ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- > 0,05$) indicam a oxidação de sulfetos de Fe (GIBLIN, 1988)

A salinidade não apresentou variações espaciais claras que pudessem ser relacionadas à posição fisiográfica de cada compartimento e às distintas espécies vegetais presentes.

4.2.3.2 Manganês, ferro e sulfeto na água intersticial

Os valores de Eh encontrados evidenciam a existência de diferentes condições redox nos solos de mangue estudados. Neste sentido, podem ser encontradas condições óxicas ($Eh > 350$ mV, presença de oxigênio), subóxicas ($Eh \sim 100-350$ mV, redução de oxidróxidos de Fe e Mn) e anóxicas ($Eh < 100$ mV, redução do sulfato) o que permite o estudo detalhado da dinâmica geoquímica de elementos e substâncias cujo comportamento pode ser afetado por mudanças nas condições redox do solo. Neste sentido, as transformações de manganês, ferro e enxofre são consideradas como parte dos principais processos biogeoquímicos atuantes em sedimentos marinhos costeiros, além de estarem intimamente correlacionadas (THANDRUP et al., 1994, van CAPPELEN; WANG, 1996).

Os óxidos de Mn se constituem nos primeiros compostos a serem reduzidos, uma vez que o oxigênio e o nitrato são consumidos pelos microorganismos do solo. Em geral, a redução do Mn (IV) ocorre em uma ampla faixa de valores de Eh (200-400 mV) (PATRICK; TURNER, 1968, PATRICK; JUGSUGINDA, 1992, MANSFELDT, 2004), de modo que pode ser considerado como um processo presente em todos os solos estudados neste trabalho. Estas condições de redução do Mn estão de acordo com as altas concentrações encontradas na água intersticial. Por outro lado, a redução do Mn pode ser realizada de forma abiótica através de reações que envolvem Fe^{2+} e HS^- , os quais podem se difundir desde horizontes mais profundos do solo onde exista predominância de condições anóxicas. Neste sentido, inúmeros autores consideram que a maior parte dos óxidos de Mn presentes em sedimentos marinhos se reduz abioticamente segundo as reações 4, 5 e 6 (ver CANFIELD et al. 1993, van CAPPELLEN; WANG, 1996, EHRLICH, 2002).

Outro fator que pode explicar as elevadas concentrações de Mn na água intersticial (especialmente as encontradas nas camadas superficiais) esta no fato da forma Mn^{2+} ser estável em uma ampla faixa de condições Eh-pH, devido a sua lenta cinética de oxidação a valores de pH inferiores a 8,5 (MORGAN, 1967, MORGAN; STUMM, 1981, BACHA; HOSSER, 1977, MARSHALL, 1979). Deste modo, sob condições oxidantes (encontradas principalmente em superfície), estudos prévios estabelecem que em cada ciclo de maré o Mn pode ser exportado do solo para a água durante os eventos de preamar (CAETANO et al., 1998). Esta idéia está, portanto, de acordo com as elevadas concentrações de Mn^{2+} encontradas na água intersticial, especialmente nas camadas superficiais dos solos sob condições oxidantes. Neste sentido os teores totais de Mn (Tabela 4.3) também indicam certo acúmulo deste elemento na porção mais superficial dos solos e sedimentos estudados, provavelmente como consequência de sua oxidação e precipitação sob a forma de óxidos de Mn (IV) (PATRICK; TURNER, 1968). De fato, estudos prévios realizados nos manguezais da região (Otero et al., 2005) encontraram um claro enriquecimento em óxidos de Mn nos 6 cm superficiais destes solos.

Sob condições subóxicas e anóxicas a solubilidade do Mn, assim como de outros metais (como o Fe), pode ser controlada pela precipitação de minerais autigênicos. Neste sentido, o Mn^{2+} , em meios subóxicos e anóxicos pode precipitar ou ser adsorvido ao carbonato de cálcio (COMANS; MIDDELBURG, 1987; MIDDELBURG et al. 1987; MUCCI, 1988a; MUCCI, 1988b; JAKOBSEN; POSTMAN, 1989). A formação de um carbonato de Mn do tipo rodocrocita ($MnCO_3$) é, entretanto, pouco provável em solos cujo pH se encontra entre 6-7,5, já que este processo normalmente ocorre em solos com valores de pH superiores a 8 (MORGAN; STUMM, 1981, BROOKINS, 1985). Deve-se considerar, entretanto, que quando as condições dos solos passam a ser anóxicas, geralmente abaixo dos 20 cm de profundidade, se produz um incremento significativo na concentração de HS^- na água intersticial (Tabela 4.2 e Figura 4.3). Neste sentido, a concomitante diminuição da concentração de Mn na água intersticial abaixo dos 20 cm parece indicar que sua solubilidade esta sendo controlada pela presença de sulfetos (Figura 4.5). Entretanto a precipitação de sulfetos de Mn do tipo alabandita (MnS) se mostra pouco provável uma vez que estes compostos apresentam elevada solubilidade (ver HAMILTON-TAYLOR; PRICE, 1983; HUERTA-DÍAZ; MORSE, 1992). Neste tipo de ambiente o Mn (II) geralmente se co-precipita juntamente com a pirita (FeS_2) (ver HUERTA-DÍAZ; MORSE, 1992; MORSE; LUTHER, 1999; OTERO; MACÍAS, 2003) o que implicaria em uma retenção deste elemento na

fração sólida dos solos. As elevadas concentrações Mn total encontradas nas camadas mais profundas dos solos estudados corroboram esta hipótese (Tabela 4.1).

No caso do Fe^{2+} , as maiores concentrações também foram encontradas nas camadas superficiais (0-20 cm) dos solos, sobretudo nas parcelas com a presença de cobertura vegetal. Entretanto, ao contrário do Mn, a cinética de oxidação do Fe^{2+} é muito rápida em solos que apresentam valores de pH próximos a neutralidade (VIOLANTE et al., 2002). Neste sentido, as elevadas concentrações encontradas na porção superficial dos compartimentos AV e RH podem ser atribuídas às condições ácidas existentes, as quais favorecem a estabilidade da forma dissolvida na água intersticial. Resultados similares encontrados em solos de marisma foram atribuídos aos baixos valores de pH e à oxidação de sulfetos de ferro (GIBLIN; HOWARTH, 1984; LORD; CHURCH, 1983). Deve-se considerar ainda que a oxidação destas formas pode estar sendo retardada pela elevada salinidade e pela presumível presença de ácidos orgânicos exudatos pelas raízes (SUNG; MORGAN, 1980; LIANG et al., 1993; VIOLANTE et al., 2002). Em profundidade, as concentrações de Fe na água intersticial apresentam uma clara diminuição, fato que pode estar relacionado à interação de Fe^{2+} com HS^- . Os resultados apresentados na Figura 4.5 indicam, assim como o que foi observado para o Mn, que elevadas concentrações de sulfetos estão associadas à reduzidas concentrações de Fe e vice-versa. Deste modo, a presença de sulfetos na água intersticial só pode ocorrer uma vez que a maior parte do Fe^{2+} tenha sido precipitada (CANFIELD; RAISWELL, 1991). Assim, sob condições anóxicas, as concentrações de Fe dissolvido se encontram fundamentalmente controladas pela precipitação de sulfetos de ferro (BERNER, 1967; BERNER 1970). De fato, observando a Figura 4.6, fica claro que distintas formas de sulfetos de ferro têm sua precipitação favorecida nas diferentes profundidades estudadas. Nas camadas superficiais a greigita (constituída tanto por Fe II como por Fe III) parece ter sua precipitação favorecida, enquanto que em profundidade a formação de monossulfetos de ferro (FeS amorfo e mackinawita) parece predominar. Todas estas formas, assim como o HS^- presente na água intersticial, fazem parte da fração AVS que, de fato, se encontra presente em todos os substratos estudados (Tabela 4.1). Entretanto, deve-se ressaltar que o produto final, e mais estável, do processo de sulfato redução nestes ambientes, é a pirita (HOWARTH; MERKEL, 1984). A formação deste mineral, tendo como precursor a fração AVS, pode ocorrer por diferentes vias, dependendo das condições geoquímicas existentes no meio

(reações 7, 8 e 9; BERNER, 1974; HOWARTH, 1979; GIBLIN; HOWARTH, 1984; RICKARD, 1997).

Trabalhos prévios realizados em solos de mangue do litoral sul do Estado de São Paulo encontraram valores de Fe piritico 180 vezes superiores aos encontrados para a fração AVS (Fe-pirita: $108 \pm 52 \mu\text{mol g}^{-1}$ p.s., $n=160$, Fe-AVS: $0,62 \pm 1,01 \mu\text{mol g}^{-1}$ p.s., $n=154$) (OTERO et al., 2005). Por conseguinte, em profundidade, o Fe^{2+} na água intersticial está controlado por sua reação com sulfetos e outras possíveis formas de enxofre parcialmente oxidadas (polisulfetos), acabando por ser incorporado na fração piritica.

4.3 Conclusões

As condições geoquímicas encontradas variaram significativamente entre os substratos estudados. Os resultados obtidos apontam a existência de diferenças drásticas entre as condições geoquímicas encontradas em solos (AV, RH, LAG e SP) e sedimentos (SED) de mangue. Esta diferença está relacionada a um maior dinamismo dos processos biogeoquímicos atuantes nos solos devido ao efeito das plantas sobre o substrato (oxidação, liberação de exudatos pelas raízes).

Nos substratos colonizados pelas plantas duas situações geoquímicas distintas foram encontradas. Nos 20 cm superficiais, onde existe uma maior densidade de raízes, há predominância de condições óxicas/subóxicas e ácidas. Enquanto nas camadas mais profundas (abaixo dos 20 cm) o solo se torna mais anóxico e atinge valores de pH mais próximos à neutralidade. Por outro lado, na parcela sem vegetação o sedimento apresenta condições homogêneas ao longo de todo o perfil com variações pouco relevantes nos valores de Eh-pH em profundidade, apesar de terem sido encontradas alterações significativas na composição da água intersticial. Neste sentido, as maiores concentrações de Mn foram obtidas nesta parcela onde predominam condições anóxicas, valores de pH próximos à neutralidade e baixas concentrações

de sulfeto. As maiores concentrações de Fe foram encontradas na porção superficial dos solos vegetados por *Avicennia* e *Rhizophora* (no outro extremo da transeção) os quais apresentam condições óxicas/subóxicas e valores de pH ácidos. Em profundidade as concentrações de Fe e Mn na água intersticial passam por uma diminuição como consequência da precipitação de sulfetos de ferro e da co-precipitação do Mn.

Quanto a zonação das espécies nos ambientes de mangue, diferentes autores têm estabelecido que esta pode ser uma consequência das condições geoquímicas do substrato e, portanto, da presença de substâncias tóxicas na água intersticial. Entretanto, com base nos resultados obtidos, não é possível estabelecer uma relação entre as condições geoquímicas dos substratos e a zonação das espécies vegetais presentes na área de estudo. Esta dificuldade pode estar relacionada ao fato de se tratar de um manguezal que não se encontra definitivamente configurado, onde substituições entre os diferentes tipos de espécies ainda estão ocorrendo. Neste sentido a franja do mangue ocupada por *Spartina* e *Laguncularia* é considerada como uma zona imatura de mangue que será posteriormente substituída por indivíduos do gênero *Rhizophora* (CUNHA-LIGNON, 2001). Para um esclarecimento desta questão seriam necessários mais estudos para se estabelecer até que ponto cada espécie de mangue age sobre as condições geoquímicas dos substratos que colonizam.

Referências

- ALONGI, D.M.; SASEKUMAR, A.; TIRENDI, A.; DIXON, P. The influence of stand age on benthic decomposition and recycling of organic matter in managed mangrove forests of Malaysia. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, Amsterdam, v. 225, p. 197–218, 1998.
- BACHA, R.E; HOSSER, L.R. Characteristics of coatings formed on rice roots as affected by iron and manganese additions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, p. 931-935, 1977.
- BELL, P.E.; MILLS, A.L.; HERMAN, J.S. Biogeochemical conditions favoring magnetite formation during anaerobic iron reduction. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 53, p. 2610-2616, 1987.
- BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal of Science**, New Haven, v. 268, p. 1-23, 1970.

BERNER, R.A. Thermodynamic stability and sedimentary iron sulfides. **American Journal of Science**, New Haven, v. 265, p. 773-785, 1967.

BROOKINS, D.G. **Eh-pH Diagrams for geochemistry**. Berlin: Springer-Verlang, 1985. 176 p.

CAETANO, M.; FALCÃO, M.; VALE, C.; BEBIANNO, M.J. Tidal flushing of ammonium, iron and manganese from inter-tidal sediment pore water. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 58, p. 203-211, 1997.

CANFIELD, D.E.; RAISWELL, R. Pyrite formation and fossil preservation. In: ALLISON, P.A.; BRIGG, D.E.G. (Ed.). **Taphony**: Releasing the data locked in the fossil record. New York: Plenum Press, 1991. p. 338-387.

CANFIELD, D.E.; THAMDRUP, B.; HANSEN, J.W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments. Iron reduction, Mn reduction and sulfate reduction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 57, p. 3867-3883, 1993.

CAPPELLEN, P. van.; WANG, Y. Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur iron and manganese. **American Journal of Science**, New Haven, v. 296, p. 197-243, 1996.

CASTELLANOS, E.M.; FIGUEROA, M.E.; DAVY, A.J. Nucleation and facilitation in saltmarsh succession: interaction between *Spartina maritima* and *Arthrocnemum perenne*. **The Journal of Ecology**, Oxford, v. 82, p. 239-248, 1994.

CHURCH, T.M. Temporal and spatial variability of reduced sulfur species (pyrite, thiosulfate) and pore water parameters in salt marsh sediments. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 14, p. 57-88, 1991.

CLARK, M.W.; MC CONCHIE, D.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. Redox stratification and heavy metals partitioning in *Avicennia*-dominated mangroves sediments: a geochemical model. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 149, p. 147-171, 1998.

CLINE, J.E. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 14, p. 454-458, 1969.

CLOUGH, B.F. Primary productivity and growth of mangrove forests. In: ROBERTSON, A.I.; ALONGI, D.M. (Ed.) **Tropical Mangrove Ecosystems**. Washington: Am. Geophys. Union, 1992. p. 225-249.

COMANS, R.N.; MIDDELBURG, J.J. Sorption of trace metals on calcite. Applicability of the surface precipitation model. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 9, p. 2587-2591, 1987.

CUNHA-LIGNON, M. **Dinâmica do maguezal no sistema de Cananéia-Iguape**. 2001. 57 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Biológica) - Instituto de Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

DACEY, J.W.H.; HOWES B.L. Water uptake by roots controls water table movement and sediment oxidation in short *Spartina* marsh. **Science**, Washington, v. 224, p. 487-489, 1984.

DAVINSON, W. The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. **Aquatic Sciences**, Basel, v. 53, p. 309-329, 1991.

DE LAUNE, R.D.; SMITH, C.J.; PATRICK, W.H. Relationship of marsh elevation, redox potential and sulfide to *Spartina alterniflora* productivity. **Soil Science Society of America**, Madison, v. 47, p. 930-935, 1983.

EHRLICH, H.L. Interaction between microorganisms and minerals under anaerobic conditions. In: HUANG, P.M.; BOLLANG, J-M; SENESI, N. (Ed.). **Interaction between soil particles and microorganisms**. New York: John Wiley, 2003. p. 460-494

ELLWOOD, B. B.; CHRZANOWSKI, T.H.; HROUDA, F.; LONG, G.J.; BUHL, M.L. Siderite formation in anoxic deep-sea sediments. A synergic bacterially controlled process with important implication in paleomagnetism. **Geology**, Boulder, v. 16, p. 980-982, 1988.

GLEASON, S.M.; EWEL, K.C.; HUE, N. Soil redox conditions and plant-soil relationships in a micronesia mangrove forest. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, London, v. 56, p. 1065-1074, 2003.

HAESE, R.R.; WALLMANN, K.; DAHMKE, A.; KRETZAMANN, U.; MÜLLER, P.J.; SCHLZ, H.D. Iron species determination to investigate early diagenetic reactivity in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 61, p. 63-72, 1997.

HALMILTON-TAYLOR, J.; PRICE, N.B. The geochemistry of iron and manganese in the waters and sediments of Bolstadfjord, S.W. Norway. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, London, v. 17, p 19, 1983.

HINES, M.E. The role of certain infauna and vascular plants in the mediation of redox reactions in marine sediments. In: BERTHELIN, J. (Ed.). **Diversity of Environmental Biogeochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1991. p. 275-285.

HOWARTH, R.W. Pyrite: its rapid formation in a salt marsh and its importance in ecosystem metabolism. **Science**, Washington, v. 203, p. 49-51, 1979.

HOWARTH, R.W. The ecological significance of sulfur in the energy of salt marsh and coastal marine sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 1, p. 5-27, 1984.

HOWARTH, R.W.; MERKEL, S. Pyrite formation and the measurement of sulfate reduction in salt marsh sediments. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 29, p. 598-608, 1984.

HOWES, B. L.; HOWARTH, R.W.; TEAL, J. M.; VALIELA, I. Oxidation–reduction potentials in a salt marsh: Spatial patterns and interactions with primary production. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 26, p. 350-360, 1981.

HUERTA-DÍAZ, M. A; MORSE, J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 56, p. 2681-2702, 1992.

ISAKSEN, M. F.; FINSTER, K. Sulphate reduction in the root zone of the seagrass *Zostera noltii* on the intertidal flats of a coastal lagoon (Arcachon, France). **Marine Ecology Progress Series**, Amelinghausen, v. 137, p. 187-194, 1996.

JAKOBSEN, R.; POSTMA, D. Formation and solid solution behavior of Ca-rhodochrosites in marine muds of Baltic deeps. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 53, p. 2639-2648, 1989.

JONES, H. E.; ETHERINGTON, J.R. Comparative studies of plant growth and distribution in relation to waterlogging. I. The survival of *Erica cinerea* L. and *Erica tetralix* L- and its apparent relationship to iron and manganese uptake in waterlogged soils. **The Journal of Ecology**, Oxford, v. 58, p. 487-496, 1970.

JORDAN, T. E. Nutrient chemistry and hydrology of interstitial water in brackish tidal marshes of Chesapeake Bay. **Estuarine Coastal Shelf Science**, London, v. 21, p. 45-55, 1985.

KOCH, M.; MEDELSSOHN, I. A. Sulfide as a soil phytotoxin: differential responses in two marsh species. **The Journal of Ecology**, Oxford, v. 77, p. 565-578, 1989.

KOSTKA J.E.; LUTHER, G.W. III. Partitioning and speciation of soil phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim.* **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 58, p.1701-1710, 1994.

LIYUANG, L.; MCNABB, J.A.; PAULK, J.M., GU, B.; MC CARTHY, J.F. Kinetics of Fe(II) oxygenation at low partial pressure of oxygen in the presence of natural organic mater. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 27, p. 18864-18870, 1993.

LORD, C.J. III; CHURCH, T.M. The geochemistry of saltmarshes. Sedimentary iron diffusion, sulphate reduction, and pyritization. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 47, p, 1381-1391, 1983.

LUTHER, G.W. III; FERDELMAN T.G., KOSTKA J.E., TSAMAKIS E.J., and CHURCH T.M. Temporal and spatial variability of reduced sulfur species (pyrite, thiosulfate) and pore water parameters in salt marsh sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 14, p. 57-88, 1991.

MANSFELT, T. Redox potential of bulk soil solution concentration of nitrate, manganese, iron and sulfate in two gleysols. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 167, p. 7-16, 2004.0

MARSHALL, K.C. Biogeochemistry of manganese minerals. In: TRUDINGER, P.A.; SWAINE, D.J. (Ed.). **Biogeochemical cycling of mineral-forming elements**. New York: Elsevier scientific publ., 1979. p. 253-289.

MATTHIJ, S.; TACK, T.; SPEYBROECK. D. van; KOEDAM, N. Mangroves species zonation and soil redox state, sulphide concentration and salinity in Gazi Bay (Kenya), a preliminary study. **Mangroves and Salt Marshes**, Amsterdam, v. 3, p. 243-249, 1999.

MIDDELBURG, J.J.; LANGE, G.J. de; WEIJDEN, C.H. van der. Manganese solubility control in marine pore waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 51, p. 759-763. 1987.

MITSCH, W.J.; GOSSELINK, J. G. **Wetlands**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993. 599 p.

MORGAN, J.J. Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters. In: FAUST S.D.; HUNTER, J.V. (Ed.). **Principles and applications of water chemistry**, New York: John Wiley, 1967. p. 561-622.

MORSE, J.W.; LUTHER, G.W III. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 63, p. 3373-3378, 1999.

MUCCI, A. Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: Conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 52, p. 1859-1868, 1988a.

MUCCI, A. The solubility and free energy of formation of natural kutnahorite. **Canadian Mineralogist**, Ottawa, v. 29, p. 113-121, 1988b.

NEDWELL, D. B.; BLACKBURN, T.H.; WIEBE, W .J. Dynamic nature of the turnover of organic carbon, nitrogen and sulfur in the sediments of a Jamaican mangrove forest. **Marine Ecology Progress Series**, Amelinghausen, v. 110, p. 223–231, 1994.

NICKERSON, N. H.; THIBODEAU, F. R. Association between pore water sulfide concentration and the distribution of mangroves. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 1, p. 183-192, 1985.

OTERO, X. L.; MACÍAS F. Soil phase in iron high salt marsh soils in relation to redox potential. **Fresenius Environmental Bulletin**, Freising, v. 10, p. 674-678, 2001.

OTERO, X. L.; MACÍAS, F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 61, p. 247-268, 2002.

OTERO, X. L.; MACÍAS, F. Spatial variation in pyritization of trace metals in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 62, p. 59-86, 2003.

OTERO, X. L.; SILVA; M. L. Vidal-Torrado P.; MACÍAS, F. Fraccionamiento de elementos traza en suelos de manglar del litoral de São Paulo (Brasil). **Edafología**, Santiago de Compostela, 2005. In prensa.

PATRICK, W. H.; TURNER F. T. Effect of redox potential on manganese transformation in waterlogged soil. **Nature, Society and Thought**, Minneapolis, v. 220, p. 476-478, 1968.

PATRICK, W. H. JR.; JUGSUJINDA, A. Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese, and iron in flooded soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p. 1071-1073, 1992.

PONNAMPERUMA, F. N. The chemistry of sumerged soils. **Advances In Agronomy**, San Diego, v. 24, p. 29-98, 1972.

PRICE, J; EWING, K; WOO, M.K.; KERSAW, K. A. Vegetation patterns in James Bay Coastal marshes. II. Effects of hydrology on salinity and vegetation. **Canadian Journal of Botany**, Ottawa, v. 66, p. 2586-2594, 1988.

ROBERTSON, A. I.; ALONGI, D.M. (Ed.) **Tropical Mangrove Ecosystems** (Coastal and Estuarine Sciences). Washington: Americam Geophysical Union, 1992. 599 p.

SÁNCHEZ, J. M.; OTERO, X. L.; IZCO, J. Relationships between vegetation and environmental characteristics in a salt-marsh system on the coast of Northwest Spain. **Plant Ecology**, Dordrecht, v. 136, p. 1-8. 1998.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Os Manguezais de Cananéia (25°S, Brasil). II - Um projeto integrado para avaliação do Ecossistema/Estrutura. **Revista Atlântica**, Rio Grande, v. 2, n. 5, p. 108, 1982.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP/IO, 1999. 56 p.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; MESQUITA, H. de S. L.; CINTRON-MOLERO G. The Cananéia lagoon estuarine system, São Paulo, Brazil. **Estuaries**, Columbia, v. 13, p. 193-203, 1990.

SHERMAN, R. E.; FAHEY, T. J.; HOWARTH, R.W. Soil-plant interactions in a neotropical mangroves forest: iron, phosphorus and sulfur dynamics. **Oecologia**, Berlin, v. 115, p. 553-563, 1998.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**. New York: John Wiley, 1981, 780 p.

SUNG, W.; MORGAN J.J. Kinetics and products of ferrous iron oxygenation in aqueous system. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 14, p. 561-568, 1980.

THIBODEAU, F.R.; NICKERSON, N.H. Differential oxidation of mangroves substrate by *Avicennia germinans* and *Rhizophora mangle*. **American Journal of Botany**, Columbus, v. 73, p. 512-516, 1986.

TOMLINSON, P.B. **The botany of mangroves**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 413 p.

VANCE, E. D.; BROOKES, P.C.; JENKINSON, D.S. An extraction method for measuring microbial biomass C. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 19, p. 703–707, 1987.

VIOLANTE, A.; KRISHNAMARTU, G.R.S; HUANG, P.M. In: HUANG, P.M.; BOLLAG, J. M; SENESI, N. (Ed.). **Interaction between soil particles and microorganisms**, New York: John Willey, 2002. 134-188 p.

WIND, T.; CONRAD, R. Localization of sulfate reduction in planted and unplanted rice field soil. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 37, p. 253-278, 1997.

5 ESPECIAÇÃO DE FERRO E ENXOFRE EM SOLOS DE MANGUE DE DIFERENTES POSIÇÕES FISIAGRÁFICAS

Resumo

Especiação de ferro e enxofre em solos de mangue de diferentes posições fisiográficas

Ecossistemas sedimentares costeiros são conhecidos por desempenharem importante papel no ciclo geoquímico de inúmeros elementos. Estes ambientes são propícios para o estudo do comportamento geoquímico por oferecerem uma ampla diversidade de condições ambientais que mudam muito a curtas distâncias. Esta variabilidade é consequência da interação de um amplo número de fatores bióticos (plantas, invertebrados) e abióticos (maré, fisiografia). Neste contexto, o ferro e enxofre desempenham um papel de especial importância nos processos biogeoquímicos e ecológicos dos manguezais, já que são considerados como os principais responsáveis pela degradação de compostos orgânicos nestes ambientes. Estudos recentes indicam, entretanto, que outros processos, que não a RBS, podem contribuir para a mineralização da matéria-orgânica nos solos de manguezais, fazendo uso de outros receptores de elétrons, como por exemplo, oxigênio, óxidos e oxidróxidos de ferro. Sendo assim, a participação de cada um destes processos passa a depender de fatores que determinam a disponibilidade desses elementos (como por exemplo, posição fisiográfica, condições redox, ambiente de sedimentação, composição dos substratos). Com o objetivo de gerar informações adicionais sobre a influência exercida pelas distintas posições fisiográficas sobre a geoquímica do ferro e enxofre em solos de mangue, foi realizado um estudo, envolvendo determinações na água intersticial (Fe e HS^-) e fase sólida (COT, S total, AVS, porcentagem de areia e especiação das formas de Fe), em três solos de mangue do litoral sul do estado de São Paulo. Os resultados obtidos apontam que a participação e a intensidade de cada um dos processos ligados à decomposição da matéria orgânica nos solos de mangue podem variar em função das distintas posições fisiográficas, devido a seus efeitos sobre a frequência e duração de inundação e composição granulométrica dos solos. Os resultados indicam também, que a ocorrência ou a dominância de um processo sobre os demais afeta de forma significativa a composição das fases sólida e líquida dos solos de mangue.

Palavras-chave: solos de mangue; posições fisiográficas; geoquímica do ferro e enxofre

Iron and sulfur speciation in mangrove soils from distinct physiographic positions

Abstract

Coastal sedimentary ecosystems are known to play an important role in geochemical cycle of several elements. Because they present a large range of environmental conditions, which change within short distances, these ecosystems are very propitious to geochemical studies. This short-scale variability is the result of complex interaction of physical (tides, physiography) and biological factors (plants and invertebrates activity). In this context, iron and sulfur play a role of great environmental and ecological importance, since these elements geochemistry is considered the major responsible for organic compounds degradation processes in these environments. However, recent studies indicate that processes other than RBS may contribute to the organic carbon mineralization in the mangrove soils, by using different electrons receptors, such as, oxygen, oxides and oxyhydroxides of iron. Therefore, the participation of each of these processes depends on factors that rule the availability of these elements (such as, physiographic position, redox conditions, sedimentary environment and substrate composition). With the objective to generate additional information on the influence of the distinct physiographic positions in iron and sulfur geochemistry of mangrove soils, a study was accomplished, involving interstitial water (Fe^{2+} e HS^-) and solid phase (TOC, total S, AVS, sand percentage and sequential extraction of iron) analysis, from three mangrove soils located in the southern coast of São Paulo State. Results indicate that the contribution, and intensity, of each one of the processes related to organic matter decomposition in the mangrove soils, may vary significantly between the distinct physiographic positions. These variations are generated by physiographic positions effects on frequency and duration of tidal flooding and grain size composition of soils. Results also reveal that, the occurrence, or dominance, of one process over the others, affects, in a significant way, pore water and solid phases chemistry.

Keywords: mangrove soils; physiographic positions; iron and sulfur geochemistry

5.1 Introdução

Ecossistemas sedimentares costeiros são conhecidos por desempenharem importante papel no ciclo geoquímico de elementos como ferro e enxofre na medida em que são ambientes propícios à formação e ao acúmulo de sulfetos de ferro autogênicos (FeS, FeS₂ etc). Este fato se deve, fundamentalmente, ao abundante suprimento de sulfato pela água do mar, matéria orgânica pela vegetação e ferro reativo pelos sistemas hídricos atuantes (rios e marés). Neste sentido, os compostos de ferro e enxofre são tidos como de importância chave para os ciclos biogeoquímicos ativos em ambientes costeiros alagados uma vez que a redução bacteriana do sulfato (RBS) é, muitas vezes, considerada como a forma de respiração preponderante nestes locais (MACKIN; SWIDER, 1989; KRISTENSEN et al., 1994). Cabe ressaltar ainda que este processo desempenha inúmeros papéis de importância ambiental e ecológica (ROYCHOUDHURY et al., 2003). Deste modo, a formação de sulfetos de ferro, como produto final da RBS, promove a remoção de formas dissolvidas potencialmente tóxicas (HS⁻ e Fe²⁺) da água intersticial se constituindo em um importante mecanismo de desintoxicação nestes ambientes (WIJSMAN et al., 2001). O sulfeto (HS⁻) produzido e mantido na forma livre na água intersticial destes ambientes pode ainda promover a redução de oxidróxidos de Fe e Mn e, com isso, causar a liberação de metais associados a estas formas e, conseqüentemente, aumentar a toxicidade destes elementos no ecossistema. Neste sentido, a formação de sulfetos de ferro autogênicos pela RBS nestes ambientes faz de seus substratos importantes sumidouros de enxofre, ferro e metais traço (HUERTA-DIAZ; MORSE, 1992). Por outro lado, estudos recentes realizados tanto em manguezais (KRISTENSEN et al., 2000) como em ambientes sedimentares costeiros correlatos (*saltmarshes*) (KOSTKA et al., 2002; KOSTKA; LUTHER, 1995) têm destacado que a redução bacteriana do Fe (RBF) pode vir a desempenhar importante papel na mineralização de matéria orgânica chegando, em alguns casos, a apresentar contribuições superiores às encontradas para a RBS. Do mesmo modo, estudos ainda indicam que diferentes processos de respiração podem atuar na mineralização da matéria-orgânica nos manguezais incluindo a respiração aeróbia (ALONGI et al., 2001), anaeróbia (MACKIN; SWIDER, 1989; ALONGI et al., 1996) e a respiração subóxica (KRISTENSEN et al., 2000) que utiliza os óxidos de Fe como receptores finais de elétrons.

Neste sentido, a ocorrência e a participação de cada um destes processos na decomposição da matéria orgânica passa a depender de fatores que determinam a disponibilidade de outros receptores de elétrons (concentração e mineralogia do Fe(III) e Mn (IV), e oxigênio). Tendo em vista que a fisiografia é uma das variáveis que pode controlar os processos redox dos solos, foi realizado um estudo acerca da distribuição das diferentes formas de ferro e enxofre em solos de mangue com o objetivo de gerar informações adicionais sobre a influência exercida pelas condições fisiográficas.

5.2. Desenvolvimento

5.2.1 Material e métodos

5.2.1.1 Áreas de estudo

As áreas de estudo (Figura 5.1) se encontram no sistema estuarino-lagunar de Cananéia/Iguape localizado no extremo sul do litoral paulista.

Figura 5.1- Região onde foi realizado o estudo no litoral sul do estado de São Paulo e, no detalhe, a localização das áreas de estudo dentro do sistema estuarino-lagunar Cananéia/Iguape

Este sistema estuarino-lagunar é limitado ao norte pelo município de Iguape, ao leste pela Ilha Comprida, a oeste pela Serra do Mar e na parte sul pelas ilhas de Cananéia e Cardoso. Encontra-se conectado com o oceano pelas porções norte (Mar Pequeno - Barra de Icapara) e sul

(Mar de Cananéia e Mar de Cubatão - Baía de Trapandé) sendo a circulação dentro do sistema predominantemente dirigida pela ação das correntes de maré, que entram pelas barras de Cananéia e Icapara, e pela contribuição da água doce de diversos rios (MENDONÇA; KATSURAGAWA, 2001). A amplitude média de maré no sistema é de 0,82m. A temperatura média anual da região é 21.2°C e a precipitação média anual é de 2.200 mm (SCHAEFFER-NOVELLI, 1982; SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990). A geologia das áreas circunvizinhas consiste em um embasamento metamórfico pré-cambriano dominado por rochas como filitos, mica-xistos e gnaisses (SOUZA et al., 1996).

5.2.1.2 Amostragem e procedimentos analíticos

A amostragem foi realizada em parcelas de 1m², situadas (ilustrações no Anexo) em três bosques de mangue distintos (Ilha de Pai Matos, Rio Sítio Grande, Rio Ipaneminha), sendo todas vegetadas pela espécie *Rhizophora mangle*. As três áreas de mangue envolvidas no estudo apresentam, entretanto, diferenças quanto à posição fisiográfica. Os bosques amostrados na Ilha de Pai Matos (PM) e no rio Sítio Grande (SG) são marcados pelas variações diárias da maré e podem ser classificados como bosques de franja. O bosque do Rio Ipaneminha (IPA), por sua vez, se encontra em uma porção mais interna, próxima ao contato com a vegetação de terras altas (restinga) e sujeita a uma menor influência da maré, podem ser classificado como um bosque de bacia (Figura 5.2). Todas as amostras foram coletadas na maré baixa com tubos de PVC (0.05 m de diâmetro e 0.5 m de comprimento). A coleta foi realizada em seis repetições e dentro de uma área de 1m², com o intuito de se evitar os efeitos de variações espaciais. Após a coleta os tubos com amostra foram fechados hermeticamente, mantidos sob refrigeração (aproximadamente 4 °C) e transportados em posição vertical até o laboratório. No laboratório as amostras foram seccionadas e mantidas congeladas até o momento da análise. A estratificação das amostras foi realizada de duas formas distintas: 1 tubo de cada compartimento foi seccionado de forma mais detalhada (0-3; 3-6; 6-10; 10-15; 15-20; 20-25; 25-30 cm) enquanto as outras cinco repetições tiveram suas amostras estratificadas em duas profundidades (superficial = 0-10cm e sub-superficial = 20-30cm). O potencial de oxi-redução (Eh) e pH de todas as amostras foram medidos no campo com aparelhos portáteis. As leituras finais de Eh, obtidas com um eletrodo de platina, foram corrigidas pela adição do potencial do eletrodo de referência de calomelano (+244

mV) enquanto as leituras de pH foram obtidas com um eletrodo de vidro calibrado com soluções padrão de pH 4.0 e 7.0. As medidas foram tomadas depois de decorridos vários minutos de equilíbrio entre as amostras e os eletrodos.

Figura 5.2- Esquema dos bosques de mangue amostrados (a: rio Sítio Grande; b: rio Ipaneminha; c: Ilha de Pai Matos) mostrando as diferentes posições fisiográficas

Para a extração e análise da água intersticial apenas as amostras de 0-10 e 20-30 cm foram analisadas (5 repetições). Para isso, sub-amostras, do centro de cada secção de solo, foram coletadas sob fluxo de nitrogênio e colocadas em tubos de polipropileno de 50 mL. Posteriormente, cada tubo foi purgado com N₂ durante 1 minuto, fechado hermeticamente e centrifugado a 10.000 rpm durante 30 minutos a 4° C (Sorvall RC 5C Plus) para extração da água intersticial (RODEN; TUTTLE, 1993; OTERO; MACÍAS, 2002). Uma vez decorrido o tempo de centrifugação, sub-amostras de água intersticial foram coletadas e filtradas em membranas de celulose de 0.45µm (Millipore) para a determinação de sulfetos (HS⁻) e Fe²⁺ dissolvidos. As concentrações de HS⁻ e Fe²⁺ foram determinadas imediatamente após a extração da água. A determinação de Fe²⁺ foi feita pelo método colorimétrico da ortofenantrolina a 510nm e as

concentrações de sulfeto dissolvido foram medidas colorimetricamente a 670nm pelo método de Cline (1969).

Para a extração sequencial das formas de Fe foi utilizada uma combinação das metodologias propostas por Tessier et al. (1979), Fortin et al. (1993) e Huerta-Díaz e Morse (1990), que permite a diferenciação de 6 frações definidas como:

- (F1) *Fe trocável*: extraído com 30 mL solução de $MgCl_2$ 1M à pH 7,0 (ajustado com NaOH 0.1M), 30 minutos de agitação e centrifugação a 10000 rpm (4 °C), durante 30 minutos;
- (F2) *Fe associado a carbonatos (F2)*: extraído com 30mL uma solução de NaOAc 1M à pH 5,0 (ajustado com Ác. Acético concentrado), 5 horas de agitação e centrifugação sob as mesmas condições da etapa anterior;
- (F3) *Fe associado à ferridrita (F3)*: extraído com 30 mL de solução de hidroxilamina 0,04M + Ác. Acético 25% (v/v), 6 horas de agitação a 30 °C e centrifugação;
- (F4) *Fe associado à lepidocrocita (F4)*: extraído com 30 mL de solução de hidroxilamina 0,04M + Ác. Acético 25% (v/v), 6 horas de agitação a 96 °C e centrifugação;
- (F5) *Fe associado a óxidos de Fe cristalinos (goethita, hematita) (F5)*: extraído com 20 mL de solução de citrato de sódio 0,25M + bicarbonato de sódio 0,11M e 3g de ditionito de sódio, 30 minutos de agitação a 75 °C e centrifugação;
- (F6) *Fe associado à pirita (F6)*: extraído com HNO_3 concentrado, 2 horas de agitação, centrifugação e posterior lavagem do resíduo com 15 ml de água ultrapura (adicionado ao volume inicial de ácido).

Antes de se proceder a extração da pirita, as amostras foram mantidas sob agitação durante 16 horas com 30 mL de HF 10 M para eliminar o Fe associado aos silicatos e, posteriormente, durante 2 horas com 10 mL de H_2SO_4 concentrado para eliminar a porção associada à matéria orgânica. Entre cada extração o resíduo foi lavado duas vezes com 20 mL de água ultrapura desoxigenada.

O grau de piritização do Fe (DOP) foi determinado segundo a eq. (1) representada a seguir.

$$DOP (\%) = (Fe \text{ pirítico} / Fe \text{ reativo} + Fe \text{ pirítico}) \times 100 \quad (1)$$

Esta equação estabelece a porcentagem de Fe incorporada na fração pirítica (BERNER, 1970). No presente trabalho o Fe reativo (que pode reagir com sulfetos para formar pirita) é

considerado como os oxidróxidos amorfos e pouco cristalinos (OTERO; MACIAS, 2002). Neste, estudo considera-se como Fe reativo a somatória do Fe extraído nas frações F1, F2, F3, F4 e F5.

A concentração de sulfetos voláteis em meio ácido (AVS) foi analisada segundo o método de Kostka e Luther (1994) pelo qual o sulfeto da fração AVS é liberado da amostra úmida (0.5 –1.0g) com 25mL de uma solução de HCl 1N durante 40-50 minutos em potes de reação hermeticamente fechados. O H_2S produzido pela reação do ácido com a fração AVS é arrastado por uma corrente de nitrogênio até tubos contendo 25mL de acetato de zinco 3%, ficando os sulfetos retidos sob a forma de ZnS. Passado o tempo de reação (40-50minutos) são adicionados aos tubos contendo acetato de Zn, 1mL de H_2SO_4 concentrado e 4mL de reagente diamida, preparado segundo Cline (1969), para o estabelecimento da coloração azul. Depois de passados 30 minutos para a estabilização da cor, a concentração de sulfetos é então determinada por colorimetria em um espectrofotômetro UV-VIS a um comprimento de onda (λ) de 670nm.

As amostras de solo restantes foram secas a 45 °C durante 24 horas e pulverizadas em moinho de ágata para a determinação dos teores totais de carbono orgânico (COT) e enxofre em analisador elementar LECO-CNS 2000. Esta análise foi realizada depois de se proceder a remoção do carbono inorgânico por meio de um tratamento com HCl 6N. A porcentagem de areia foi determinada pelo peneiramento de 10 gramas de amostra em peneiras com abertura de 50 μm .

5.2.1.3 Análises estatísticas

A diferença estatística entre grupos foi determinada através do teste de comparação de médias de Tukey. Todas as análises foram realizadas fazendo uso do programa Sygmastat 3.1 (SYSTAT, 2004).

5.2.2 Resultados

5.2.2.1 Caracterização dos solos

As distintas posições fisiográficas ocupadas pelas parcelas de mangue estudadas parecem imprimir diferenças importantes na composição e físico-química de seus solos (Tabela 5.1). Neste sentido, os solos das parcelas IPA e PM apresentam porcentagens de areia que variam entre

5-22% e 2-9%, respectivamente, enquanto os solos de SG apresentam porcentagens bastante superiores, com valores oscilando entre 78-95%. Da mesma forma, os teores de COT também apresentam consideráveis variações, com os valores mais elevados associados ao solo da parcela IPA (6,6-9,2%) seguido pelos solos das parcelas PM (4,6-9,2%) e SG (1,0-2,9%). A exemplo das porcentagens de COT, os teores de S total também se mostraram superiores na parcela IPA (1,4-2,2%) quando comparados aos dos solos das parcelas SG e PM, os quais apresentaram valores oscilando entre 0,1-0,6% e 0,3-1,3%, respectivamente.

Tabela 5.1- Porcentagem de areia, silte+argila, concentração de carbono orgânico total (COT), S total e valores de pH e Eh (de campo) obtidos nos solos e sedimentos estudados. nd: dado não determinado

Prof.	pH	Eh	C	S	Argila+Silte	Areia
<i>cm</i>		<i>mV</i>	-----%			
<i>Rio Ipaneminha (IPA)</i>						
0-3	6,5	8	9,2	1,5	90	10
3-6	6,4	-61	9,0	1,4	78	22
6-10	6,6	-81	8,2	1,8	88	12
10-15	6,5	-111	7,7	2,2	87	13
15-20	6,6	-125	8,4	2,2	91	9
20-25	6,6	-126	8,9	2,2	91	9
25-30	6,6	-140	6,6	1,8	95	5
<i>Rio Sítio Grande (SG)</i>						
0-3	6,0	103	1,0	0,1	9	91
3-6	6,0	101	1,2	0,1	23	77
6-10	6,1	-58	2,3	0,4	14	86
10-15	6,3	-94	2,9	0,6	19	81
15-20	6,3	-104	1,4	0,3	16	84
20-25	6,3	-117	1,9	0,5	27	73
25-30	6,4	-126	1,5	0,2	52	48
<i>Ilha de Pai Matos (PM)</i>						
0-3	3,8	366	5,5	1,3	94	6
3-6	5,9	264	5,0	0,7	98	2
6-10	6,0	198	4,6	0,4	nd	nd
10-15	5,7	234	4,8	0,3	91	9
15-20	6,6	95	6,6	0,4	92	8
20-25	6,6	44	7,2	1,0	93	7
25-30	6,7	4	5,5	1,7	95	5

Quanto às características físico-químicas, os solos estudados também apresentaram algumas diferenças importantes (Tabela 5.1). Os valores de pH mais elevados (6,4-6,6) e próximos à neutralidade foram encontrados ao longo de todas as camadas do perfil IPA, enquanto

os perfis de SG e PM apresentaram uma maior amplitude de valores e variações importantes com a profundidade. No perfil SG, os menores valores de pH foram encontrados nos 10 cm superficiais (6,0-6,1) enquanto nas camadas mais profundas os valores de pH voltaram a estar mais próximos à neutralidade (6,3-6,4). O perfil PM, por sua vez, apresenta condições bastante contrastantes quando comparado aos outros solos estudados. Logo nos primeiros centímetros (0-3 cm) este solo apresenta valores de pH extremamente ácidos (3,8) com um gradativo aumento nas camadas seguintes (3-15 cm: pH~5,7-6,0) chegando a atingir valores praticamente neutros nas camadas mais profundas (20-30 cm: pH~6,6-6,7). Por outro lado, os valores de Eh demonstraram, em todos os perfis estudados, significativos decréscimos com a profundidade (Tabela 5.1). Os valores máximos de Eh se mostraram associados aos 15 cm superficiais de PM (+198-366 mV) e enquanto os valores mínimos ocorreram nas camadas mais profundas de SG e IPA (-126 e -140 mV, respectivamente). Deve-se destacar, entretanto que no perfil IPA as condições se mantêm anóxicas (Eh~0 mV) ao longo de todas as camadas do perfil. No perfil SG condições anóxicas aparecem a partir dos 10 cm de profundidade estado as porções mais superficiais deste solo submetidas a um ambiente subóxico (100-300 mV). No perfil PM, a exemplo do que ocorreu com os valores de pH, as condições redox são mais contrastantes. Neste solo podem ser observadas três situações distintas: condições óxicas (Eh ~ 300 mV) nos 6 cm superficiais, subóxicas até os 20 cm de profundidade e anóxicas nas camadas mais profundas.

5.2.2.2 Concentrações de ferro e sulfeto dissolvidos na água intersticial

As concentrações de HS^- e Fe^{2+} na água intersticial apresentaram uma grande variação em função dos distintos pontos amostrados (Figura 5.3). As concentrações mais elevadas de HS^- foram encontradas no perfil da parcela SG (0-10 cm = 23 ± 21 μM ; 20-30cm = 116 ± 112) com valores sempre significativamente superiores aos obtidos nos compartimentos IPA (0-10 cm = 5 ± 3 μM ; 20-30cm = 5 ± 2) e PM (0-10 cm = 4 ± 3 μM ; 20-30cm = 14 ± 13). Nas camadas mais profundas de todos os compartimentos, com exceção de IPA, as concentrações de HS^- passam por um significativo aumento, sendo este mais evidente em SG. Os valores de Fe dissolvido também variaram significativamente entre os diferentes solos estudados sendo maiores concentrações encontradas em PM (0-10 cm = 408 ± 372 μM ; 20-30cm = 143 ± 135) e as menores em SG (0-10 cm = 37 ± 15 μM ; 20-30cm = 21 ± 14) e IPA (0-10 cm = 11 ± 2 μM ; 20-30cm = 8 ± 4). Ao contrário

do observado para as concentrações de HS^- os maiores valores de Fe^{2+} foram encontrados nas camadas superficiais com uma subsequente diminuição nas camadas mais profundas, especialmente em PM (Figura 5.3).

Figura 5.3- Valores (média e desvio padrão) de ferro (Fe^{2+}) e sulfeto (HS^-) dissolvidos na água intersticial dos diferentes solos estudados. Barras seguidas de letras distintas diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

5.2.2.3 Especiação de ferro e enxofre na fase sólida

A exemplo dos resultados obtidos na água intersticial, as formas de Fe e S da fase sólida apresentaram variações importantes entre os solos das distintas posições fisiográficas (Figura 5.4). As maiores concentrações de Fe reativo foram encontradas no perfil de PM (0-10 cm = $239 \pm 36 \mu\text{mol g}^{-1}$; 20-30 cm = $117 \pm 18 \mu\text{mol g}^{-1}$) seguido pelos solos de IPA (0-10 cm = $115 \pm 13 \mu\text{mol g}^{-1}$; 20-30 cm = $127 \pm 14 \mu\text{mol g}^{-1}$) e SG (0-10 cm = $32 \pm 8 \mu\text{mol g}^{-1}$; 20-30 cm = $43 \pm 32 \mu\text{mol g}^{-1}$). Diferenças significativas entre as camadas superficiais (0-10 cm) e sub-superficiais (20-30 cm) somente foram encontradas no perfil PM.

Quanto ao Fe pirítico, as maiores concentrações foram encontradas em IPA, com valores variando de 144 ± 15 a $149 \pm 39 \mu\text{mol g}^{-1}$ nas profundidades de 0-10 e 20-30 cm, respectivamente. Nas porções superficiais dos perfis SG e PM os valores de Fe pirítico se mostraram

significativamente inferiores aos encontrados em IPA com valores variando de 18 ± 8 (SG) a $39 \pm 25 \mu\text{mol g}^{-1}$ (PM). As concentrações de Fe pirítico de todos os perfis sofrem um aumento em profundidade sendo este especialmente evidente no perfil PM. Em conformidade com os resultados de Fe pirítico, os valores de DOP se mostraram mais elevados nas camadas sub-superficiais em todos os perfis estudados, não ocorrendo diferenças significativas entre os distintos pontos amostrais. Por outro lado, em superfície foram encontradas diferenças significativas com os maiores valores de DOP ocorrendo em IPA ($63 \pm 4\%$) e os menores em PM ($19 \pm 11\%$). O perfil SG, por sua vez, apresentou valores intermediários aos dos outros solos ($43 \pm 10\%$).

Figura 5.4- Valores (média e desvio padrão) de ferro reativo, ferro pirítico, grau de piritização (DOP) e AVS encontrados nos diferentes solos estudados. Barras seguidas de letras distintas diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey

Quanto à fração AVS, as camadas superficiais dos diferentes solos não apresentaram diferenças significativas. Nestas camadas as concentrações se mantiveram sempre baixas, variando entre $0,02$ e $0,05 \mu\text{mol g}^{-1}$. Em sub-superfície os valores de AVS se mostraram significativamente superiores no perfil IPA ($0,07 \pm 0,04 \mu\text{mol g}^{-1}$) enquanto PM e SG apresentaram valores próximos ao limite de detecção ($0,02 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Na Figura 5.4 estão representados os resultados do fracionamento do ferro e enxofre nos perfis detalhados assim como os valores de DOP obtidos. As maiores concentrações de óxidos de

ferro amorfo e cristalinos foram encontradas em PM especialmente nos 15 cm superficiais onde foram encontradas condições óxicas e subóxicas. Deste modo, deve-se destacar o contraste existente entre os elevados valores encontrados em PM ($\Sigma \text{Fe}_{\text{amorfo e cristalino}} = 94 \pm 14 \mu\text{mol g}^{-1}$) e os valores encontrados em IPA ($\Sigma \text{Fe}_{\text{amorfo e cristalino}} = 72 \pm 11 \mu\text{mol g}^{-1}$) e SG ($\Sigma \text{Fe}_{\text{amorfo e cristalino}} = 29 \pm 8 \mu\text{mol g}^{-1}$) nos quais as condições se mostraram anóxicas na maior parte das profundidades. De um modo geral, o padrão de distribuição dos óxidos de ferro (amorfo e cristalinos) se mostrou similar nas três localidades, com as maiores concentrações ocorrendo nos primeiros 15 cm (PM 10-15 cm = $105,63 \mu\text{mol g}^{-1}$; IPA 10-15 cm = $84,81 \mu\text{mol g}^{-1}$ e SG 6-10 cm = $38,62 \mu\text{mol g}^{-1}$) e as menores nas camadas mais profundas (PM 25-30 cm = $70,95 \mu\text{mol g}^{-1}$; IPA 20-25 cm = $57,11 \mu\text{mol g}^{-1}$ e SG 20-25 cm = $21,27 \mu\text{mol g}^{-1}$), onde se deu a predominância de condições anóxicas.

Figura 5.5- Fracionamento de ferro e valores de DOP dos perfis detalhados das diferentes posições fisiográficas estudadas

Por outro lado, as concentrações de ferro pirítico apresentaram um padrão inverso ao encontrado para as formas amorfas e cristalinas de ferro, com suas concentrações máximas ocorrendo abaixo dos 20 cm de profundidade (PM 15-20 cm = $125,66 \mu\text{mol g}^{-1}$; IPA 15-20 cm = $211,68 \mu\text{mol g}^{-1}$ e SG 25-30 cm = $69,71 \mu\text{mol g}^{-1}$) onde todos os perfis apresentam condições anóxicas. Assim como foi observado nos resultados apresentados na Figura 5.4, os valores de DOP dos

perfis detalhados se mostraram em consonância com a distribuição dos valores de ferro pirítico. Neste sentido, os maiores valores de DOP de todos os perfis também foram encontrados nas camadas mais profundas (abaixo dos 15 cm).

Cabe ressaltar que em todas as profundidades de IPA as concentrações de ferro pirítico superaram as de ferro amorfo e cristalino, comportamento que se repete em SG a partir dos 6 cm de profundidade, quando os dados de Eh atingem valores inferiores a 0 mV. Em contrapartida, os resultados evidenciam uma situação inversa no perfil PM, onde as concentrações ferro amorfo e cristalino se mostram superiores às de ferro pirítico na maior parte do perfil, especialmente nas camadas que apresentam valores de Eh acima de 50 mV.

5.2.3 Discussão

5.2.3.1 Condições físico-químicas

Os valores de Eh obtidos demonstram a existência de diferentes condições geoquímicas nos solos das distintas posições fisiográficas estudadas. A existência de condições contrastantes pode ser atribuída, a princípio, aos diferentes períodos de inundação a que são submetidos os solos, dependendo da posição que ocupam dentro do manguezal. Neste sentido, as condições óxicas e subóxicas encontradas nos solos PM e SG, respectivamente, podem estar relacionadas ao fato destes solos ocuparem posições de franja no manguezal. Nestes locais, apesar de ocorrer uma maior frequência de inundação, o perfil geralmente convexo do terreno permite uma drenagem mais rápida fazendo com que os períodos de inundação não sejam muito prolongados (JORDAN, 1985; PRICE et al., 1988). Deve-se ainda somar a este fato a já comprovada capacidade das plantas de mangue em oxidar o solo através do transporte de oxigênio para a região da rizosfera (MCKEE et al., 1988; MCKEE, 1993; CLARK et al., 1998; GLEASON et al., 2003), produzindo não só o aumento dos valores de Eh, como também uma queda nos valores de pH devido à oxidação das formas reduzidas de enxofre presentes nestes solos (MARCHAND et al., 2004). A correlação negativa e altamente significativa (Figura 5.6) encontrada entre os valores de pH e Eh dos perfis apóia esta hipótese.

Figura 5.6- Correlação entre os valores de Eh e pH (de campo) dos três perfis estudados

O perfil IPA, por outro lado, se encontra em posição mais interna e elevada, o que faz com que seus solos sejam submetidos a uma menor frequência de inundação pela maré. Neste caso, a condição anóxica encontrada ao longo de todo o perfil deve estar relacionada ao fato de que neste local o lençol freático se encontra mais próximo a superfície devido, provavelmente, ao aporte de água proveniente das terras altas e ao próprio afloramento do lençol freático destes solos (solos de restinga). Este fato, unido ao perfil geralmente abaciado do terreno (comum em manguezais do tipo bacia), promove condições para que os períodos de alagamento nestes locais sejam mais prolongados. Esta idéia parece ser apoiada pelos elevados teores de COT encontrados ao longo de todas as camadas do perfil IPA (Tabela 5.1), os quais são um reflexo dos longos períodos de estagnação de água que, por sua vez, fornecem condições para uma maior preservação da matéria orgânica neste solo.

5.2.3.2 Especiação de ferro e enxofre na água intersticial e fase sólida

5.2.3.2.1 Solos da Ilha de Pai Matos (PM)

As diferenças encontradas nas concentrações das formas de ferro e enxofre na água intersticial e fase sólida dos solos estudados são consistentes com as condições físico-químicas descritas acima. Neste sentido, os elevados valores de ferro dissolvido associados aos baixos

valores AVS e Fe piritico em PM (Figura 5.3) são o resultado da existência de condições óxicas neste perfil. Estas condições, ao produzirem a oxidação da pirita e da fração AVS, geram grandes quantidades de Fe^{2+} na água intersticial, conforme mostram as equações (1) e (2) (CLARK et al., 1998).

Em ambos os casos o processo de oxidação causa a acidificação da água intersticial, facilitando assim a dissolução do Fe^{2+} e permitindo que este se difunda para as camadas superficiais, e mais oxidadas do solo, onde pode precipitar sob a forma de oxidróxidos de Fe.

Desta maneira, as elevadas concentrações de ferro reativo (especialmente Fe amorfo, Figura 5.5) encontradas na fase sólida deste solo (Figuras 5.4 e 5.5) também podem ser atribuídas a este processo. Conforme mostra a reação (3) (CLARK et al., 1998), uma vez que o Fe^{2+} produzido encontra condições oxidantes sua precipitação sob a forma de óxidos de Fe (III) passa a ser favorecida.

Canfield (1989) considera que o processo de oxidação de sulfetos ferro (AVS, pirita) se encontra constantemente ativo em ambientes sedimentares marinhos, podendo ser desencadeado tanto por agentes biológicos (plantas e organismos bentônicos) como físicos (ação de ondas e marés). O autor destaca ainda a importância deste processo na reposição das formas de ferro reativo (óxidos e oxidróxidos de Fe) sem as quais haveria um acúmulo excessivo das formas tóxicas dissolvidas de enxofre (HS^-) na água intersticial.

5.2.3.2.2 Solos do Rio Ipaneminha (IPA)

Quanto ao perfil IPA, as menores concentrações de Fe^{2+} e HS^- encontradas na água intersticial podem ser atribuídas a ocorrência de processos inversos aos destacados acima. Neste sentido, as condições anóxicas encontradas ao longo de quase todo o perfil (Tabela 5.1) devem estar favorecendo a síntese das frações AVS e piritica e, conseqüentemente, causando as baixas concentrações de Fe^{2+} e HS^- na água intersticial. De fato, estudos prévios destacam que uma grande parte do sulfeto gerado pela RBS reage com o Fe^{2+} gerando sulfetos de ferro metaestáveis

tais como, FeS amorfo (reação 4), mackinawita (FeS), greigita (Fe₃S₄) (MORSE et al., 1987; CANFIELD, 1989). Estas formas, por sua vez, ao serem submetidas a condições anóxicas (como as encontradas em PM, Tabela 5.1), podem participar da síntese da pirita (FeS₂), de acordo com a reação (5) (RICHARD; LUTHER, 1997). Fato que explicaria as elevadas concentrações de Fe pirítico em relação às de AVS encontradas neste perfil, assim como os elevados valores de DOP obtidos (Figuras 5.4 e 5.5).

Deve-se ressaltar, entretanto, que a predominância do processo de síntese da pirita neste perfil se deve à presença de um grande estoque de matéria orgânica, capaz de suprir a atividade das bactérias redutoras do sulfato. Neste sentido, a correlação altamente significativa encontrada entre os teores de COT e Fe pirítico nos solos de mangue estudados (Figura 5.7) suportam esta idéia.

Figura 5.7- Correlação entre os valores os valores de Fe pirítico e COT

De fato, em um estudo realizado acerca da dinâmica geoquímica do enxofre em solos de mangue da República Dominicana, Sherman et al., (1998) encontraram taxas de sulfato redução mais elevadas em bosques de mangue do tipo bacia e atribuíram estes resultados às elevadas quantidades de matéria orgânica disponível para decomposição. Segundo os autores, por estarem sujeitos a uma menor frequência de inundação, os solos de bosques do tipo bacia sofreriam menores taxas de exportação de matéria orgânica pela ação das marés.

5.2.3.2.3 Solos do Rio Sítio Grande (SG)

Dentre os solos das três localidades estudadas, SG é o que apresenta condições mais singulares quanto ao comportamento geoquímico das formas de ferro e enxofre analisadas. Apesar de apresentar uma predominância de condições anóxicas em quase todo o perfil (Tabela 5.1) e, portanto, oferecer um meio propício para grandes acúmulos de ferro e enxofre sob a forma de pirita, foi neste solo onde se obtiveram os menores valores de Fe pirítico e as maiores concentrações de HS^- na água intersticial (Figuras 5.4 e 5.3, respectivamente).

Conforme já destacado anteriormente, o sulfeto gerado pela redução do sulfato pode apresentar inúmeros destinos nos solos destes ambientes. Na presença de ferro livre, a maior parte destas formas reduzidas de enxofre irá se precipitar de maneira relativamente definitiva sob a forma de sulfetos de ferro (FeS e FeS_2) (MOESLUND et al., 1994). Na ausência de ferro livre, entretanto, os sulfetos (HS^-) gerados podem acumular na água intersticial ou, posteriormente, se difundir para as camadas superiores mais oxidadas, sendo re-oxidados a sulfato e, conseqüentemente, perdidos do sistema.

Neste sentido, as elevadas concentrações de sulfeto presentes na água intersticial de SG, quando comparadas às de PM e IPA (Figura 5.3), estariam indicando a existência de fontes limitadas de ferro reativo passíveis de serem incorporadas às frações AVS e pirítica juntamente com HS^- . De fato, estudos anteriores destacam que a presença ou ausência de sulfeto dissolvido na água intersticial se constitui em um sensível indicador da presença de formas reativas de ferro. Esta afirmação se deve ao fato de que, em ambientes sedimentares marinhos, a rápida reação entre HS^- e as formas reativas de ferro (reação 6) mantém as baixas concentrações de sulfeto dissolvido na água intersticial (CANFIELD, 1989).

Neste sentido, as baixas concentrações de Fe reativo e pirítico encontradas em SG (Figura 5.4) e a correlação negativa altamente significativa encontrada entre os valores de Fe reativo e HS^- na água intersticial dos solos estudados (Figura 5.8) corroboram esta hipótese.

Deve-se ressaltar ainda que os elevados valores de DOP encontrados neste solo (Figura 5.4) também se constituem em um outro indicativo da limitação imposta pelas baixas concentrações de Fe reativo ao processo de síntese de pirita. De fato, Berner (1970) destaca que solos que apresentam valores de DOP acima de 50% podem ter o processo de piritização

limitado, uma vez que mais da metade das formas de ferro disponíveis já teriam sido incorporadas.

Figura 5.8- Regressão encontrada entre as concentrações de Fe reativo na fase sólida e sulfeto dissolvido na água intersticial

A baixa disponibilidade de Fe reativo nestes solos está, por sua vez, diretamente relacionada à sua composição granulométrica. Conforme destaca a Tabela 5.1, as porcentagens de argila+silte em SG se encontram, na maior parte do perfil, entre 9 e 27% sendo a composição granulométrica deste solo dominada pela fração areia.

Pelo fato das correntes de água dentro dos manguezais apresentarem uma ampla variedade de velocidades, as características granulométricas de seus solos podem variar significativamente dentro de uma mesma região. Por serem, de um modo geral, ambientes encerrados, protegidos e de baixa energia, a sedimentação e o transporte de material mineral nestes ambientes é, geralmente, de argila e silte (CINTRÓN; SCHAEFFER-NOVELLI, 1983). No caso de SG, entretanto, devido a sua posição fisiográfica (Figura 5.2), o aporte de material mineral não se dá somente pela ação da maré, mas também pela descarga fluvial, constituindo um sistema de maior energia e, portanto, capaz de transportar e sedimentar areia.

Ukpong (1997) sugere que a intensidade dos processos de sedimentação e transporte nos manguezais pode variar de acordo com as distintas posições fisiográficas e promover variações na distribuição granulométrica de seus solos. Em conformidade com o exposto anteriormente, este autor atribui a ocorrência de solos arenosos à predominância de sedimentos de origem continental (trazidos pelos rios) sobre aqueles trazidos pela maré.

5.3 Conclusões

Nossos resultados indicam, assim como em trabalhos anteriores (SHERMAN, 1998), que a participação e a intensidade dos processos ligados a decomposição da matéria orgânica nos solos de mangue (respiração aeróbia, subóxica e anaeróbia) podem variar significativamente em função das distintas posições fisiográficas, devido a seus efeitos sobre a frequência e duração de inundação e composição granulométrica dos solos. Os resultados indicam ainda que a ocorrência ou a dominância de um processo em detrimento dos demais afeta diretamente a composição das fases sólida e líquida dos solos de mangue, no que se refere ao Fe e S.

No caso do solo da Ilha de Pai Matos, sua posição de franja, unida à já destacada ação oxidante do sistema radicular das plantas de mangue, permite que condições óxicas se instalem nas camadas superficiais do solo (0-15 cm), fazendo com que o processo de degradação da matéria orgânica passe a ocorrer na presença de oxigênio (respiração óxica) promovendo o consumo dos sulfetos de ferro (FeS e FeS_2), a queda dos valores pH e DOP e, ainda, o acúmulo de Fe^{2+} na água intersticial.

Nos solos do Rio Ipaneminha, as baixas concentrações de Fe^{2+} e HS^- encontradas na água intersticial aliadas aos elevados valores de DOP e às altas concentrações de Fe piritico indicam que o processo predominante na degradação da matéria orgânica destes solos é a redução bacteriana do sulfato (respiração anaeróbia). A posição fisiográfica do tipo bacia do local, ao fornecer condições para o estabelecimento de prolongados períodos de inundação e baixas taxas de exportação de matéria orgânica, promove a manutenção das condições anóxicas e da disponibilidade de compostos orgânicos necessários na RBS.

A posição fisiográfica dos solos de mangue do Rio Sítio Grande, por outro lado, ao estar sujeita a um ambiente de sedimentação de maior energia (contribuição da descarga fluvial) promove uma alteração na constituição granulométrica dos solos, os quais passam a ser predominantemente compostos por areia. Como reflexo destes fatores foram encontradas nestes solos as menores concentrações de Fe reativo, Fe piritico e as maiores concentrações de HS^- na água intersticial. Estes resultados indicam que a RBS, apesar de ativa neste solo, se encontra limitada pelas baixas concentrações de ferro reativo (óxidos e oxidróxidos de Fe) fazendo com que a síntese de sulfetos de ferro seja prejudicada e as concentrações de HS^- na água intersticial

atingam maiores valores. Neste sentido, fica claro o efeito da disponibilidade das formas reativas de ferro sobre as condições geoquímicas da água intersticial e da fase sólida dos solos de mangue.

Referências

ALONGI, D.M.; TIRENDI, F.; GOLDRICK, A. Organic matter oxidation and sediment chemistry in mixed terrigenous-carbonate sands of Ningaloo Reef, Western Australia. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 54, p. 203-219, 1996.

ALONGI, D.M.; WATTAYAKORN, G.; PFITZNER, J.; TIRENDI, F.; ZAGORSKIS, I.; BRUNSKILL, G.J.; DAVIDSON, A.; CLOUGH, B.F. Organic carbon accumulation and metabolic pathways in sediments of mangrove forests in southern Thailand. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 179, p. 85– 103, 2001.

BERNER, R.A. Sedimentary pyrite formation. **American Journal of Science**, New Haven, v. 268, p. 1-23, 1970.

CANFIELD D.E. Reactive iron in marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 53, p. 619–632, 1989.

CITRÓN, G; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Introducción a la ecología del manglar**. San Juan: Rostlac, 1983. 109 p.

CLARK, M.W.; MCCONCHIE, D.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. Redox stratification and heavy metal partitioning in Avicennia-dominated mangrove sediments: a geochemical model **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 149, p. 147–171, 1998.

CLINE J.E. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. **Limnology Oceanography**, Baltimore, v. 14, p. 454-458, 1969.

FORTIN, D.; LEPPARD, G.G.; TESSIER, A. Characteristic of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 57, p. 4391-4404, 1993.

GLEASON, S.M.; EWEL, K.C.; HUE, N. Soil redox conditions and plant–soil relationships in a micronesia mangrove forest. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 56, p.1065-1074, 2003.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica Cosmochimica Acta**, London, v. 56, p. 2681-2702, 1992.

HUERTA-DÍAZ, M.A.; MORSE, J.W. A quantitative method for determination of trace metals in anoxic marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 29, p. 119-144, 1990.

JORDAN T. E. Nutrient chemistry and hydrology of interstitial water in brackish tidal marshes of Chesapeake Bay. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Londres, v. 21, p. 45-55, 1985.

KOSTKA, J.E.; LUTHER, G.W. Partitioning and speciation of soil phase iron in saltmarsh sediments. **Geochimica Cosmochimica Acta**, Londres, v. 58, p. 1701-1710, 1994.

KOSTKA J.E.; LUTHER G.W. Seasonal cycling of Fe in saltmarsh sediments. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 29, p.159–181, 1995.

KRISTENSEN, E.; ANDERSEN, F.O.; HOLMBOE, N.; HOLMER, M.; THONGTHAM, N. Carbon and nitrogen mineralization in sediments of the Bangrong mangrove area, Phuket, Thailand. **Aquatic Microbial Ecology**, Oldendorf Luhe, v. 22, p. 199–213, 2000.

KRISTENSEN E.; KING G.M.; BANTA G.T.; HOLMER M.; JENSEN M.H.; HANSEN, K.; BUSSARAWIT, N. Acetate turnover, sulfate reduction and carbon metabolism in sediments of the Ao Nam Bor mangrove, Phuket, Thailand. **Marine Ecology Progress Series**, Ameltinghausen, v. 109, p. 245–255, 1994.

MACKIN, J.E.; SWIDER, K.T. Organic matter decomposition pathway and oxygen consumption in coastal marine sediments. **Journal of Marine Research**, New Haven, v. 47, p. 681-716, 1989.

MARCHAND, C.; BALTZER, F.; LALLIER-VERGÈS, E.; ALBÉRIC, P. Pore-water chemistry in mangrove sediments: Relationship with species composition and developmental stages (French Guiana). **Marine Geology**, Amsterdam, v. 208, p. 361 - 381, 2004.

MCKEE, K.L. Soil physicochemical patterns and mangrove species distribution-reciprocal effects ? **The Journal of Ecology**, Oxford, v. 81, p. 477-487, 1993.

MCKEE, K.L.; MENDELSSOHN, I.A.; HESTER, M.W. Reexamination of pore water sulfide concentrations and redox potentials near the aerial roots of *Rhizophora mangle* and *Avicennia germinans*. **American Journal of Botany**, Columbus, v. 75, p. 1352-1359, 1988.

MENDONÇA, J.T.; KATSURAGAWA, M. Caracterização da pesca artesanal no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo, Brasil (1995-1996). **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 23, p. 535-547, 2001.

MOESLUND, L.; THAMDRUP, B.; JORGENSEN, B.B. Sulfur and iron cycling in a coastal sediment: radiotracer studies and seasonal dynamics. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.27, p.129-152, 1994.

MORSE, J.W.; F.J. MILLERO; J.C.; CORNWELL, D. Rikard. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide system in natural waters. **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 24, p.1-42, 1987.

OTERO X. L.; MACÍAS F. Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.61, p. 247-268, 2002.

PRICE, J.; EWING, K.; WOO M.K.; KERSAW, K. A. Vegetation patterns in James Bay Coastal marshes. II. Effects of hydrology on salinity and vegetation. **Canadian Journal of Botany**, Ottawa, v. 66, p. 2586-2594, 1988.

RICKARD, D.; LUTHER, G. W. III Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 61, p. 135-147, 1997.

RODEN, E.R.; J.H. TUTTLE. Inorganic sulfur cycling in mid and lower Chesapeake Bay sediments. **Marine Ecology Progress Series**, Amelinghausen, v. 93, p. 101-118, 1993.

ROYCHOUDHURY, A. N.; KOSTKA, J. E.; CAPPELLEN, P. van. Pyritization: a palaeoenvironmental and redox proxy reevaluated. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 57, p. 1183-1193, 2003.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Os Manguezais de Cananéia (25°S, Brasil). II - Um projeto integrado para avaliação do Ecossistema/Estrutura. **Revista Atlântica**, Rio Grande, v. 2, p. 108, 1982.

SHAEFFER-NOVELLI, Y.; MESQUITA, H. S. L.; CINTRON-MOLERO, G. The Cananéia lagoon estuarine system, São Paulo, Brazil. **Estuaries**, Columbia, v. 13, p. 193–203, 1990.

SHERMAN, R.E.; FAHEY, T.J.; HOWARTH, R.W. Soil-plant interactions in a neotropical mangrove forest: iron, phosphorus and sulfur dynamics. **Oecologia**, Berlin, v. 115, p. 553-563, 1998.

SOUZA, L.A.P.; TESSLER, M.G.; GALLI, V.L. O gráben de cananéia. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 26, p. 139-150, 1996.

SYSTAT. **Sigmastat for Windows 3.1.**, Evanston, 2004.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 51, p. 844-855, 1979.

UKPONG, I. E. Mangrove swamp at a saline/fresh water interface near Creek Town, southeastern Nigeria. **Catena**, Amsterdam, v. 29, p. 61-71, 1997.

WIJSMAN, J. W. M.; MIDDELBURG, J. J.; HERMAN, P. M. J.; BÖTTCHER, M. E.; HEIP, C. H. R. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 74, p. 261-278, 2001.

ANEXO

Pontos de amostragem na Ilha de Pai Matos (Cananéia – SP).

(A) Ilustração das parcelas estabelecidas em cada ponto de amostragem; (B) Amostrador utilizado na coleta das amostras (no detalhe) e procedimentos adotados para coleta e transporte das amostras.

(A) Procedimento para tomada de medidas no campo; (B) pontos de amostragem na Ilha do Cardoso: mangue do Rio Ipaneminha (esquerda) e mangue do Rio Sítio Grande (direita).