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

Argilominerais em solos de manguezais da costa brasileira

Gabriel Ramatis Pugliese Andrade

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2010**

Gabriel Ramatis Pugliese Andrade
Engenheiro Florestal

Argilominerais em solos de manguezais da costa brasileira

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

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2010

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Andrade, Gabriel Ramatis Pugliese

Argilominerais em solos de manguezais da costa brasileira / Gabriel Ramatis Pugliese

Andrade. - - Piracicaba, 2010.

187 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2010.

Bibliografia.

1. Difração por raios X 2. Ecossistemas de mangue 3. Mineralogia do solo 4. Microscopia eletrônica I. Título

CDD 631.411
A553a

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

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), pela bolsa de estudos concedida para a realização desse mestrado e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro através do projeto de auxílio regular “Mineralogia de solos de manguezais da costa brasileira” (nº 2009/51453-0), sem o qual a presente pesquisa não poderia ter sido desenvolvida.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz” (ESALQ-USP), pela minha formação profissional durante todos esses anos, em especial ao Departamento de Ciência do Solo.

Ao prof. Dr. Pablo Vidal Torrado, meu orientador, pela oportunidade concedida, confiança, ensinamentos e amizade durante esses anos de convivência.

Ao prof. Dr. Antonio Carlos de Azevedo, pela contribuição inestimável para o meu conhecimento em mineralogia de solos, desde a graduação, mas, sobretudo, pela amizade e pelo exemplo, como profissional e ser humano, que tem me passado.

À prof. Dra. Sheila Aparecida Correia Furquim, pela ajuda e paciência, em todas as etapas do trabalho. E, sobretudo, pela amizade e companheirismo que desenvolvemos durante esses anos, que espero manter por muito tempo.

Ao prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior, e sua esposa Sara, pela amizade, a ótima recepção em Recife, pelas importantes sugestões metodológicas e interpretações, e pelo uso do laboratório de mineralogia de solos da UFRPE. Ao prof. Dr. Clístenes W. A. do Nascimento, pelo apoio material e utilização a estrutura do departamento de Agronomia da UFRPE.

Aos professores Dr. Elliot W. Kitajima e Dr. Francisco A. O. Tanaka, do Núcleo de Apoio à Pesquisa em Microscopia Eletrônica aplicada à Agricultura (NAP/MEPA) da ESALQ-USP, pelas imagens de microscopia eletrônica, em especial ao segundo, pela grande paciência e auxílio.

Aos pesquisadores Dr. Marcelo Luiz Simões e Dr. Wilson T. L. da Silva, da Embrapa Instrumentação Agrícola (CNPDIA) de São Carlos (SP), pelo uso do espectrômetro de infra-vermelho.

Aos professores do departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP, pela contribuição material e para a minha formação acadêmica, através das disciplinas: Álvaro Pires da Silva, Miguel Cooper, Luís R.F. Alleoni, Adolpho José Melfi e Carlos Eduardo Pellegrino Cerri (Ado).

Ao prof. Dr. Moysés Gonzalez Tessler, do IO-USP, pelas sugestões e ensinamentos na área de sedimentação marinha.

Ao prof. Dr. Fernando Perobelli Ferreira, da UFSC, pela amizade, pela ajuda nas coletas nos manguezais do Espírito Santo e Paraty e pela coleta no manguezal do Rio Tavares, Florianópolis. Ao prof. Dr. Tiago Osório Ferreira, pela coleta no manguezal de Acaraú (CE) e pelas sugestões em relação às análises químicas.

Ao prof. Dr. Norberto Noronha, da UFRA, campus de Belém (PA), pela recepção e apoio na coleta no manguezal de Bragança (PA); e à prof. Dra. Moirah Menezes, da UFPA (campus Bragança – PA), pela ajuda na escolha do ponto de coleta no Pará.

Aos funcionários do departamento de Ciência do Solo: Dorival, Leandro, Luiz Silva, Marta, Camila, Wladimir, João e Jair, pelas contribuições e apoio material,. Aos funcionários da FEALQ, Reginaldo (Rossi), Karla e José, pela amizade, e ajuda nas análises físicas.

À aluna de iniciação científica Marina Yasbek Reia (Sunita), pela inestimável ajuda nas coletas e em todas as análises laboratoriais realizadas, e especialmente pela amizade e companheirismo que desenvolvemos durante esse tempo.

A todos os meus companheiros de “salinha do Pablo”, pela amizade e ajuda em muitos momentos: Alexandre F. Nascimento (pelas imagens de satélite), Josiane M. Lopes (pela ajuda em São Carlos), Raphael Beirigo, Ingrid Horák, Rodrigo Macedo, Maurício R. Coelho, Vanda M. Martins, Márcia Callegari, Flávio A. Marques, Thibaut e Helen (Far-c-ta).

Aos graduandos do curso de Agronomia, Cleyton Domingos e Jéssika Angelotti, da Universidade Estadual de Maringá pela execução de boa parte das análises químicas e pela amizade desenvolvida.

À Tatiana F. Rittl (Sorvetão), pela grande amizade, cumplicidade e companheirismo, e pelos ótimos momentos vividos nesses últimos dois anos.

Ao meu grande amigo, Felipe Seino dos Santos (Alcapão), um grande irmão, pela cumplicidade e companheirismo em tantos momentos importantes e inesquecíveis. E aos amigos Felipe Lobo (Guará) e Fernando Cristofolletti, pelo companheirismo e pelos momentos inesquecíveis durante o tempo de convívio diário. Ao Guilherme Trevisan, pela amizade e cumplicidade inabaláveis.

Aos demais amigos da graduação: José Eduardo (C-Nora), Mariana (Skimó), Marina Sinicio, Lauren Cristina (Hill), Camila (Grinch), Jonas (Faixa), Letícia (Adams), Renato (Lesado), Roberto (Matrix) e outros que infelizmente não poderei citar, pela amizade, ensinamentos e momentos tão importantes.

À Ana Paula Tiveron (Fubá), pelo carinho, amizade, paciência nesse último ano de mestrado.

À Jacqueline Rodrigues César, uma pessoa muito especial, pelo grande carinho, companheirismo e paciência, especialmente nos últimos meses do mestrado.

Aos amigos de São Paulo: Rafael Nicoletti, Thaís, Caroline Zanelli, Elaine, Rodrigo, Karla Vital da Silva, Lígia e Marcão pela força e amizade.

Aos meus pais, Josué e Catarina, e à minha avó Helena, pelo amor, dedicação, ensinamentos e por terem lutado sempre para que eu tivesse as melhores oportunidades nessa vida. E às minhas irmãs, Camila, Ana Carolina e Isabel Helena, por tanto amor, respeito, amizade e pelo companheirismo, nunca abalado. Obrigado por estarem sempre ao meu lado!!

Muito Obrigado!!

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	13
LISTA DE FIGURAS.....	15
LISTA DE TABELAS.....	21
1 INTRODUÇÃO.....	23
2 DESENVOLVIMENTO.....	27
2.1 Revisão Bibliográfica.....	27
2.1.1 Manguezais na costa brasileira: aspectos básicos.....	27
2.1.2 Evolução do litoral brasileiro no Quaternário.....	29
2.1.3 Solos de manguezais.....	33
2.1.4 Mineralogia de solos de manguezais.....	35
2.1.5 Fe nos filossilicatos.....	39
2.2. Materiais e métodos.....	40
2.2.1. Locais de amostragem.....	40
2.2.1.1 Bragança (PA).....	41
2.2.1.2 Acaraú (CE).....	45
2.2.1.3 Sirinhaém (PE).....	48
2.2.1.4 Conceição da Barra (ES) e Santa Cruz (ES).....	50
2.2.1.5 Paraty (RJ) e Ilha de Pai Matos (SP).....	56
2.2.1.6 Florianópolis (SC).....	62
2.2.2 Procedimentos de amostragem.....	64
2.2.3 Análises físico-químicas.....	66
2.2.3.1 Granulometria.....	66
2.2.3.2 Análises químicas.....	67
2.2.4 Análises mineralógicas.....	67
2.2.4.1 Difratometria de Raios-X (DRX).....	67
2.2.4.2 Teste de saturação com Li (Greene-Kelly).....	71
2.2.4.3 Tratamento com citrato de sódio – extração de polímeros de hidróxidos na entrecamada.....	71
2.2.4.4 Teste com dimetil-formamida – haloisita.....	72

2.2.4.5 Cálculo da dimensão média dos cristalitos.....	72
2.2.4.6 Índices para micas.....	73
2.2.4.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	73
2.2.4.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	74
2.3 Resultados.....	75
2.3.1 Caracterização físico-química.....	75
2.3.2 Mineralogia - DRX.....	80
2.3.2.1 Silte.....	80
2.3.2.2 Argila total.....	81
2.3.2.2.1 Composição e distribuição.....	81
2.3.2.2.2 Caulinita.....	89
2.3.2.2.3 Ilita.....	91
2.3.2.2.4 Esmeclita.....	96
2.3.2.2.5 Halosita.....	96
2.3.2.2.6 Gibbsita e outros minerais.....	97
2.3.2.3 Argila fina.....	98
2.3.2.3.1 Composição e distribuição.....	98
2.3.2.3.2 Caulinita.....	102
2.3.2.3.3 Ilita.....	102
2.3.2.3.4 Esmeclita.....	107
2.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	111
2.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	113
2.3.4.1 Argila Total.....	113
2.3.4.2 Argila Fina.....	117
2.4 Discussões.....	119
2.4.1 Caracterização físico-química.....	119
2.4.2 Origem dos minerais.....	120
2.4.3 Distribuição ao longo da costa.....	131
2.4.4 Fe nos filossilicatos.....	133
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	135
REFERÊNCIAS.....	137

ANEXO.....	153
------------	-----

RESUMO

Argilominerais em solos de manguezais da costa brasileira

Manguezais são ecossistemas de transição entre ambientes continental e marinho. Estão amplamente distribuídos ao longo da costa brasileira, sob grande variabilidade de condições climáticas, oceanográficas, geológicas e geomorfológicas. A mineralogia dos solos reflete e interfere nos processos de formação de solos e no comportamento biogeoquímico de nutrientes e potenciais substâncias poluentes, orgânicas e inorgânicas. O presente estudo avaliou a composição mineralógica dos solos de oito manguezais, do litoral sul ao norte do país, por meio de DRX, infravermelho e MET, das frações finas (silte, argila total e argila fina). A assembléia mineralógica da fração argila é composta, predominantemente, por caulinita, esmectita, ilitas férricas e traços de quartzo e gibbsita. Na argila fina, observou-se a presença de grandes quantidades de caulinita e esmectitas, provavelmente férricas, associadas a algum mineral 2:1 HE além de illita de baixa cristalinidade interestratificada com minerais expansivos. Dados de semi-quantificação e características cristalográficas de caulinitas e ilitas revelam que a geologia das áreas continentais adjacentes aos manguezais influencia diretamente a assembléia mineralógica dos solos desses ambientes. Sob esse olhar, três padrões de manguezais foram identificados ao longo da costa: manguezais influenciados diretamente por sedimentos derivados de solos desenvolvidos sobre materiais geológicos do escudo cristalino pré-cambriano, com caulinitas pouco cristalinas, ilitas originadas das micas presentes nas rochas correspondentes e esmectitas autigênicas; manguezais próximos a áreas dos tabuleiros terciários do grupo Barreiras, com caulinitas mais cristalinas e menores teores de minerais 2:1; e aqueles sob influência de materiais advindos do clima semi-árido nordestino (menos alterados), com grande quantidade de minerais 2:1 neoformados e herdados dos solos dessas áreas adjacentes, o que pode ser apoiado pelas maiores quantidades de ilitas, com cristalinidade menor. Estudos mais específicos acerca da composição química dos minerais e de seus mecanismos geoquímicos de formação devem ser realizados futuramente, para melhor entendimento dos processos propostos e sua relação com a dinâmica biogeoquímica de importantes elementos nesses ambientes, especialmente do Fe presente nos filossilicatos.

Palavras-chave: Manguezais; Argilominerais; Solos de manguezais; Caulinita; Esmectita; Illita; Interestratificados

ABSTRACT

Clay minerals in mangrove soils of Brazilian coast

Mangroves are transitional ecosystems between continental and marine environments. It's widely distributed along Brazilian coast under great variability of climatic, oceanographic, geological and geomorphological conditions. Its soil mineralogy has a relevant role in the pedogenic processes and biogeochemical behavior of nutrients and potential inorganic and organic pollutants substances. The present study evaluated the mineralogical composition of fine fractions (silt, clay and fine clay) of eight Brazilian mangrove soils of south to north coast using XRD, infrared spectrometry and TEM analyses. The mineralogical assemblage of clay fraction consists on kaolinite, smectite, ferric illite and traces of quartz and gibbsite. In fine clay fraction it can be observed great amounts of kaolinite and smectites, probably ferric, associated with 2:1 hydroxy interlayered minerals beyond poorly crystalline illite-smectite interstratified minerals. Semi-quantification data and kaolinite/illite crystallographic characteristics reveal the importance of geological materials of continental adjacent areas for mineralogical composition of mangrove soils. Thus three different patterns were identified along the coast: mangrove influenced directly by sediments derived from soils developed on geological materials of Pre-Cambrian basement rocks, with poorly crystalline kaolinites, illite transformed from diagenetic mica present in Pre-Cambrian and authigenic smectites; mangroves next to Tertiary Barreiras Group sediments, with better crystalline kaolinites and less amounts of 2:1 phyllosilicates; and mangroves under influence of sediments that come from soils developed under northeastern semi-arid climate (less weathered), evidenced by great amounts of inherited and neoformed 2:1 phyllosilicates and poorly-crystalline illite. More specific studies about clay minerals chemical composition and its geochemical formation mechanisms should be performed in future, for better understanding of proposed processes and its relation with the biogeochemical dynamics of certain elements in this environment, specially the iron present in phyllosilicates.

Keywords: Mangrove; Clay minerals; Mangrove soils; Kaolinite; Smectite; Illite; Interstratified minerals

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Localização do manguezal de Bragança (PA). A península encontra-se na região noroeste da costa do estado, onde são visíveis as feições do tipo “falsas rias” (Imagem LANDSAT 5, 20/06/2008 - figura superior à direita). Abaixo, detalhe do ponto amostrado e sua posição na península.....42
- Figura 2 – Influência da macromaré na praia de Ajuruteua, na península de Bragança (PA). À esquerda, invasão da planície pela água do mar na maré de sigízia.....43
- Figura 3 – Manguezal coletado em Bragança (PA). À esquerda, inundação do manguezal pela maré ao final da tarde.....44
- Figura 4 – Aspectos gerais da paisagem, nas áreas adjacentes ao manguezal de Bragança (PA). A zona dos Platôs, sobre os sedimentos terciários do grupo Barreiras, é constituída, principalmente, por Latossolos Amarelos como o da fotografia à direita. A presença de horizontes petroplínticos é comum nesses solos.....45
- Figura 5 – Localização e imagem do manguezal de Acaraú (CE), na desembocadura do rio Acaraú (imagem LANDSAT 5, 12/09/2008 - figura superior à direita). Abaixo, detalhe do ponto amostrado e do estuário do rio Acaraú.....47
- Figura 6 – Localização e imagem do manguezal de Sirinhaém (PE), na desembocadura do rio Sirinhaém, na Zona da Mata pernambucana.....49
- Figura 7 - À esquerda: desembocadura do rio Sirinhaém (PE). À direita: aspectos gerais do manguezal coletado (bosque de *Rizophora* sp.).....50
- Figura 8 – Localização e imagem do manguezal de Conceição da Barra (São Mateus – ES), na desembocadura do rio São Mateus (imagem LANDSAT 5, 11/04/2006 - figura superior à direita). Abaixo, detalhe do manguezal amostrado, no estuário do rio São Mateus.....53
- Figura 9 – Localização e imagem do manguezal de Santa Cruz (Aracruz – ES), na desembocadura do rio Piraquê-Açu (imagem LANDSAT 5, 11/04/2006 - figura superior à direita). Abaixo, detalhe do manguezal amostrado, no

- estuário do rio Pirauê-Açu. Também pode ser observada a presença dos tabuleiros próximos à linha de costa.....54
- Figura 10 – À esquerda: planície arenosa em Conceição da Barra, com evidência de horizonte espódico na região escavada. Essas feições são bem desenvolvidas nessa região do litoral capixaba. À direita: tabuleiro terciário do grupo Barreiras, chegando próximo à linha de costa, uma feição característica dessa região do litoral capixaba.....55
- Figura 11 – À esquerda: desembocadura do Rio São Mateus, em Conceição da Barra (ES); À direita: aspecto geral do manguezal amostrado.....55
- Figura 12 – À esquerda: desembocadura do rio Piraquê-Açu, Santa Cruz (ES). Os manguezais se desenvolvem à beira dos tabuleiros do grupo Barreiras, onde há plantações de *Eucalyptus* sp. À direita: aspectos gerais do ponto amostrado.....56
- Figura 13 – Localização e imagem do manguezal do Paraty (RJ), na região do Saco do Mamanguá, uma reentrância de 9 km de comprimento e 1,5 km de largura, com configuração de “ria”. A área de manguezais encontra-se no fundo do saco (imagem LANDSAT 5, 22/02/2010 – figura superior à direita). Na figura abaixo, a área enquadrada corresponde ao manguezal amostrado.....58
- Figura 14 – Localização e imagem do manguezal da ilha de Pai Matos, na região da Ilha Comprida (Cananéia – SP) (imagem LANDSAT 5, 04/02/2010 – à direita superior). Abaixo, detalhe da ilha de Pai Matos, no mar de Cananéia.....59
- Figura 15 – À esquerda: manguezal ao fundo do Saco do Mamanguá, em Paraty (RJ), circundado pelo embasamento cristalino pré-cambriano, na Serra do Mar. A conformação de ria impede a formação de um ambiente de alta energia, com ação destrutiva das ondas. À direita: aspectos gerais do ponto coletado, em bosque de *Rizophora* sp.....61
- Figura 16 – Localização e imagem do manguezal do Rio Tavares, na Ilha de Santa Catarina (Florianópolis – SC) (imagem LANDSAT 5, 04/02/2010 – à direita superior). Abaixo, detalhe do manguezal do Rio Tavares, na região sudoeste da ilha.....63

- Figura 17 – Fotos dos procedimentos de coleta em diferentes manguezais (da esquerda superior à direita): armazenamento de amostras após coleta (Paraty – RJ); amostrador de solos inundados contendo amostra até 1 m de profundidade (santa Cruz – ES); retirada do amostrador contendo a amostra (Bragança – PA); medição de Eh e pH em campo, nas amostras úmidas recém-coletadas (Conceição da Barra (ES).....65
- Figura 18 – Extração dos oxi-hidróxidos de Fe com solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a 80°C.....68
- Figura 19 – Tubos usados na separação entre silte e argila total (à esquerda); Centrífuga *Fanem Excelsa 206-R* usada na obtenção de argila fina.....69
- Figura 20 – À esquerda, difratômetro de raios-X *Shimadzu XRD 6000* no laboratório de mineralogia de solos da UFRPE (Recife – PE), acoplado a microcomputador para saída de dados; à direita, lâmina de argila orientada posicionada para leitura no interior do equipamento.....70
- Figura 21 – Espectrômetro de infravermelho Perkim-Elmer modelo Spectrum 1000, na Embrapa Instrumentação Agropecuária (CNPDIA), e São Carlos (SP).....74
- Figura 22 – Relação positiva entre os teores de argila e CTC dos solos (eixo x, teores de argila em g.kg⁻¹; eixo y, CTC em mmol_c.kg⁻¹).....77
- Figura 23 – Difratograma da amostra em pó, não orientado, da fração silte (2 a 62 µm) do solo do manguezal de Bragança (PA). Estão identificados os principais picos encontrados na amostra.....83
- Figura 24 – Difratograma da amostra em pó, não orientado, da fração silte (2 a 62 µm) do solo do manguezal de Acaraú (CE). Estão identificados os principais picos encontrados na amostra.....83
- Figura 25 – Difratograma da amostra em pó, não orientado, da fração silte (2 a 62 µm) do solo do manguezal de Conceição da Barra (ES). Estão identificados os principais picos encontrados na amostra.....84
- Figura 26 – Difratograma da amostra em pó, não orientado, da fração silte (2 a 62 µm) do solo do manguezal de Florianópolis (SC). Estão identificados os principais picos encontrados na amostra.....84

Figura 27 – Seqüência de difratogramas da argila total da superfície do manguezal de Bragança (PA). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita).....	86
Figura 28 – Seqüência de difratogramas da argila total da superfície do manguezal de Acaraú (CE). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita).....	87
Figura 29 – Seqüência de difratogramas da argila total da superfície do manguezal de Sirinhaém (PE). (K – caulinita; Mi – ilita).....	87
Figura 30 – Seqüência de difratogramas da argila total da superfície do manguezal de Santa Cruz (ES). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita; Gb – gibbsita).....	88
Figura 31 – Seqüência de difratogramas da argila total da superfície do manguezal de Paraty (ES). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita; Gb - gibbsita).....	88
Figura 32 – Difratogramas da argila total em pó, não orientada, da amostra do manguezal de Acaraú (CE). Os picos a 0,153 nm são referentes às micas trioctaedrais, coalescentes com os do quartzo. Os picos a 0,149 nm correspondem a esmectitas dioctaedrais e caulinita.....	94
Figura 33 – Difratogramas da argila total em pó, não orientada, da amostra do manguezal de Paraty (RJ). Os picos a 0,153 nm são referentes às micas trioctaedrais, coalescentes com os do quartzo (0,154 nm). A presença de picos a 0,150 nm sugere a existência de micas dioctaedrais na amostra. Os picos a 0,149 nm correspondem a esmectitas dioctaedrais e caulinita.....	94
Figura 34 – Seqüência de difratogramas da argila fina da superfície (0-30 cm) do manguezal de Bragança (PA). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita).....	99
Figura 35 – Seqüência de difratogramas da argila fina da superfície do manguezal de Acaraú. (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita).....	99
Figura 36 – Seqüência de difratogramas da argila fina da superfície do manguezal de Sirinhaém (PE). (K – caulinita; Mi – ilita; Gb - gibbsita).....	100
Figura 37 – Seqüência de difratogramas da argila fina da superfície do manguezal de Santa Cruz (ES). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita; Gb - gibbsita)....	100
Figura 38 – Seqüência de difratogramas da argila fina da sub-superfície do manguezal de Paraty (RJ). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita; Gb - gibbsita).....	101
Figura - 39 Difratograma da amostra em pó, não orientada, de argila fina (<0,2 μ m) do manguezal de Bragança (PA). Os picos indicam espaçamentos referentes	

a: caulinita (0,1492 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e mica dioctaedral (0,150 nm), no plano de difração d_{060}105

Figura 40 - Difratoograma da amostra em pó, não orientada, de argila fina (<0,2 μm) do manguezal de Bragança (PA). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,1492 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e mica dioctaedral (0,150 nm), no plano de difração d_{060}105

Figura 41 - Exemplos de difratogramas de argila fina (<0,2 μm) submetida ao tratamento com citrato de sódio, a 100°C. A ausência do colapso do pico a 1,2-1,3 nm é indica duas possibilidades: ausência de polímeros de hidróxido de Al, com a presença de lâminas de hidróxidos de Mg (Rigghi et al., 1993) na entrecamada nas esmectitas; ou ineficiência do tratamento para eliminar esse material (tempo insuficiente).....108

Figura 42 - Difratoograma da amostra orientada de argila fina (<0,2 μm) do manguezal de Bragança (PA), submetida ao teste de saturação com Li. A expansão da entrecamada no tratamento com Glicerol indica a presença de cargas de origem predominantemente tetraedral para as esmectitas.....109

Figura 43 - Difratoograma da amostra orientada de argila fina (<0,2 μm) do manguezal de Conceição da Barra (ES), submetida ao teste de saturação com Li. A não-expansão da entrecamada no tratamento com Glicerol indica a presença de cargas de origem predominantemente octaetraedral para as esmectitas..109

Figura 44 – Espectros de infravermelho para todas as amostras. Bragança (BRA), Acaraú (CE), Sirinhaém (PE), Conceição da Barra (CB), Santa Cruz (ES), Paraty (PAR), Ilha de Pai Matos (SP) e Florianópolis (SC).....112

Figura 45 – Imagem de MET da amostra de Bragança 0-30 cm. (A) Cristais de caulinita hexagonais; (B) Cristal de caulinita alongado e sub-euhedral; (C) Cristais amontoados de esmectitas da argila fina; (D) Cristal de mica, com hábito placóide e com bordas pouco definidas.....114

Figura 46 – Imagens de MET do manguezal de Acaraú 0-30 cm. À esquerda: (A) Cristais de caulinita; (B) Conjunto de cristais placóides sobrepostos de mica; (C) Conjunto de cristais de esmectitas e caulinitas na argila fina. À direita: (A) Cristais de caulinita hexagonais sub-arredondados; (B) Cristais

placóides de mica; (C) Mineral com cristal alongado (haloisita ou algum tipo de mica); (D) Aglomerado de cristais de esmectitas.....115

Figura 47 – Imagem de MET da amostra de Santa Cruz 60-90 cm. Há presença significativa de cristais hexagonais e sub-arredondados de caulinita nas frações argila grossa e fina; e um mineral de cristal alongado no centro superior esquerdo da imagem, tratando-se de haloisita ou algum tipo de mica.....115

Figura 48 – Imagens de MET da amostra de Paraty 0-30 cm. À esquerda: (A) Cristais com hábito placóide de micas; (B) Cristais de caulinita sub-euhedrais de baixa cristalinidade; (C) Mineral com cristal alongado, tratando-se provavelmente de haloisita ou algum tipo de mica; (D) Aglomerado de cristais de esmectitas da argila fina.....116

Figura 49 – Imagem de MET da amostra da amostra de argila total de Sirinhaém (0-30 cm). (A) Cristais sub-euhedrais e, com arestas arredondadas, de caulinita. (B) Cristal alongado, provavelmente de haloisita ou algum tipo de mica.....116

Figura 50 – Imagem de MET da amostra de argila fina de Acaraú (60-90 cm). (A) Cristais de caulinita hexagonais, subarredondados; (B) Cristais de caulinita hexágonas, alongados nas direções dos eixos *a* e *b*; (C) Cristais de esmectitas; (D) Aglomerado de cristais de esmectitas e ilita.....117

Figura 51 – Imagem de MET da amostra de Sirinhaém 0-30 cm, apresentando diversos cristais de caulinita, subeuhedrais e alongados, confirmando a abundância do mineral na fração argila fina.....118

Figura 52 – (1) Amostra de argila fina de Acaraú: (A) Cristais hexagonais sub-arredondados de caulinita; (B) Cristais de esmectita; (C) Cristal de ilita. (2) Cristal arredondado de caulinita na argila fina do manguezal de Florianópolis (60-90 cm). (3) Cristal de ilita na argila fina do manguezal de Paraty (60-90 cm). (4) Cristal subarredondado de caulinita (A) e de ilitas (B) na fração argila fina do manguezal de Florianópolis (0-30 cm).....118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de granulometria dos manguezais ao longo da costa brasileira, pelo método da pipeta.....	75
Tabela 2 – Dados de Eh (mV), medidos em campo, nos manguezais analisados. Os valores correspondem às médias, a partir de medições a cada 10 cm, dentro das profundidades apresentadas.....	78
Tabela 3 – Dados de pH, medidos em campo, nos manguezais analisados. Os valores correspondem às médias, a partir de medições a cada 10 cm, dentro das profundidades apresentadas.....	78
Tabela 4 – Dados químicos do complexo de troca nos manguezais ao longo da costa.....	79
Tabela 5 - Minerais encontrados na fração silte dos solos dos manguezais ao longo da costa. Um “X” indica a detecção de picos relacionados ao mineral nos difratogramas.....	82
Tabela 6 – Semi-quantificação dos principais minerais encontrados na fração argila total (< 2 μ m) dos manguezais. Quartzo e goethita não estão incluídos na tabela, pois aparecem apenas como traços.....	85
Tabela 7 - Largura à meia altura do pico d_{001} da caulinita nas frações argila total e fina.....	89
Tabela 8 – Dimensão média dos cristalitos no plano d_{001} para caulinita das frações argila total e fina, baseada na equação de Scherrer.....	91
Tabela 9 – Largura à meia altura (em $^{\circ}2\theta$) do pico d_{001} da illita nas frações argila grossa e fina.....	92
Tabela 10 – Dimensão média dos cristalitos no plano d_{001} para illita das frações argila total e fina, baseada na equação de Scherrer.....	93
Tabela 11 – Relação entre as intensidades dos picos 001 e 002 da illita na fração argila total. Valores superiores a 2,0 indicam predominância de Fe na estrutura do mineral.....	95
Tabela 12 – Semi-quantificação dos principais minerais encontrados na fração argila fina (< 0,2 μ m) dos manguezais.....	98

Tabela 13 - Relação entre as intensidades I001 e I002 da illita na fração argila total. Valores superiores a 2,0 indicam predominância de Fe na estrutura do mineral.....	104
Tabela 14 – Índice <i>I_r</i> , baseado nas intensidades dos picos 001 e 003 das amostras saturadas com Mg ²⁺ e solvatadas com etilenoglicol, calculado para a illita presente na fração argila fina. Valores superiores a 1,0 indicam a intercalação com material expansivo.....	106
Tabela 15 – Resultado do teste de saturação com Li para argila fina das amostras que contêm esmectitas em quantidades significativas.....	110

1 INTRODUÇÃO

Manguezais são ecossistemas transicionais, entre ambiente marinho e continental (COOPER, 2001) com espécies adaptadas às condições de alta salinidade e baixos teores de oxigênio, e com grande importância, ecológica, econômica e social (SCHAEFFER-NOVELLI, 1991). São amplamente distribuídos pelas zonas tropicais e subtropicais do planeta (LACERDA et al., 2001), e vêm ganhando atenção especial por parte das diferentes áreas relacionadas às pesquisas ambientais, sobretudo devido à grande pressão que sofrem as áreas costeiras dos países em desenvolvimento, com o aumento da ocupação urbana, de atividades industriais e extrativistas (carcinicultura, marinocultura etc.).

Os solos de manguezais, relativamente pouco estudados, apresentam processos pedo-biogeoquímicos de formação bastante específicos, relacionados às condições de alagamento permanente às quais estão submetidos: decomposição anaeróbia da matéria orgânica, o que leva ao seu acúmulo em quantidades significativas (ALONGI et al., 2001); redução do Fe e S para a realização das reações de oxidação da matéria orgânica nas condições de alto potencial redox, por parte de microrganismos adaptados; transformações de compostos contendo Fe e S nas formas reduzidas, ocasionando a precipitação de minerais como a pirita e de outros minerais sulfetados; precipitação de óxidos de Fe^{3+} nas zonas de maior influência das raízes e da bioturbação da macrofauna de invertebrados (FERREIRA et al., 2007b)

Tais fenômenos, em conjunto com a capacidade de suporte de vida vegetal pelo substrato presente no manguezal, acarretam na denominação do mesmo como solo, uma vez que processos gerais de formação podem ser verificados (adição, perdas, transformações e translocações). Nesse contexto a adição de sedimentos finos, uma vez que os manguezais se posicionam em áreas estuarinas, e transformações de ordem mineralógica *in situ* também podem ser enquadradas como processos pedogenéticos (FERREIRA et al., 2007a).

O conhecimento da assembléia mineralógica desses solos, especialmente das frações mais finas, é fundamental para o aprofundamento dos conhecimentos relacionados aos processos pedogenéticos presentes nesses solos, a para a

compreensão do comportamento de substâncias poluentes orgânicas e inorgânicas e dos nutrientes suas relações com os ecossistemas ali presentes.

A mineralogia de solos de manguezais vem sendo estudada há quase duas décadas no Brasil, começando pelo Espírito Santo (MARIUS; LUCAS, 1991); no Rio de Janeiro, com trabalho envolvendo principalmente a caracterização da fração argila e silte, relacionados a algum aspecto geoquímico do ambiente (FARIA; SANCHEZ, 2001). Em São Paulo, com a gênese e caracterização dos solos sua relação com a evolução dos manguezais no Holoceno (SOUZA JÚNIOR et al., 2008, 2010); no Pará, com o próprio estabelecimento desses ambientes e sua relação com os materiais de origem das áreas continentais adjacentes (BEHLING; COSTA, 2004; BERRÊDO et al., 2008; VILHENA et al., 2010). Observam-se, de modo geral, assembléias dominadas por caulinita, illita, esmectitas, interestratificados, e mesmo cloritas, em áreas estuarinas de zonas subtropicais e temperadas (PRAKASA; SWAMI, 1987).

Contudo, não há nesses trabalhos a caracterização da fração argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) e nem mesmo a comparação direta da assembléia mineralógica entre manguezais desenvolvidos sob condições muito diferentes, sejam elas geológicas, climáticas e oceanográficas.

A possibilidade de enriquecimento de filossilicatos com Fe, seja por autigênese ou por herança de sedimentos marinhos (FANNING et al., 2009; SOUZA JÚNIOR et al., 2010), é outro ponto importante que ainda não foi devidamente testado para estes solos. O já reconhecido papel do Fe nos ciclos biogeoquímicos desse ecossistema pode ganhar uma nova via, caso essa característica química seja futuramente confirmada, pela incorporação de parte das espécies de Fe em solução por filossilicatos e pela participação nos processos de redução (JAISI et al., 2007).

As hipóteses desse trabalho baseiam-se nas possíveis diferenças relacionadas à natureza e quantidade dos argilominerais presentes nos manguezais ao longo do extenso litoral brasileiro, que refletem as características dos materiais geológicos das áreas fontes que atuam como fontes de sedimentos às áreas estuarinas. Além disso, independentemente dos mecanismos de gênese envolvidos, espera-se que evidências de enriquecimento por Fe na estrutura de filossilicatos sejam verificadas, especialmente em argilominerais do grupo das micas e de esmectitas.

Considerando o exposto, os objetivos do trabalho foram:

(i) caracterizar e semi-quantificar as frações finas (silte, argila total e argila fina), por meio de difratometria de raios-X (DRX), infra-vermelho por transformada de Fourier e microscopia eletrônica de transmissão, de oito diferentes manguezais, a partir de uma amostragem mais abrangente, ao longo de toda a costa.

(ii) reconhecer diferentes grupos de manguezais, com vistas à assembléia das frações finas, e relacioná-los com características geoquímicas e climáticas da região no qual estão inseridos, através da análise semi-quantitativa e cristalográfica das principais espécies das frações argila total e fina.

(iii) buscar evidências de enriquecimento por Fe na estrutura dos filossilicatos, por meio da análise do DRX.

(iv) com base na caracterização, elaborar hipóteses a respeito dos mecanismos de gênese dos argilominerais, que possam ser testadas em trabalho futuro, envolvendo caracterizações químicas mais detalhadas dos minerais de argila e geoquímica da água intersticial nos solos de manguezais.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão Bibliográfica

2.1.1 Manguezais na costa brasileira: aspectos básicos

Manguezais são ecossistemas costeiros que se posicionam na interface entre ambientes marinhos e terrestres, distribuídos nas regiões tropicais e subtropicais do planeta (COOPER, 2001). Podem estar posicionados às margens de baías, enseadas, barras, desembocaduras de rios, lagunas e reentrâncias costeiras, onde seja possível o encontro da água do rio com a água do mar. É possível, ainda, encontrá-los em contato direto com a linha de costa quando os mesmos encontram-se em locais protegidos da ação destrutiva das ondas. Constituem-se de espécies lenhosas e microrganismos adaptados à variação na salinidade e escassez de oxigênio em sedimentos finos (lamosos), e apresentam condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies de animais, além de ser grande transformador de nutrientes e matéria orgânica e gerador de bens e serviços (SCHAEFFER-NOVELLI, 1991).

Suas espécies são adaptadas às inundações periódicas pelas marés (MACIEL, 1991), possuindo estruturas típicas para extração de água doce e salgada, de excesso de sais pelas folhas, para sustentação sobre o solo pouco consolidado, para a reprodução assexuada etc. (WOODROFE, 1992; SCHAEFFER-NOVELLI, 1999).

Estão distribuídos, principalmente, pela região delimitada pelos trópicos devido às altas temperaturas, pluviosidade e amplitudes de maré. Desta forma, encontram-se em boa parte das costas americana, africana, asiática e da Oceania. No Brasil, estima-se que sua área seja de aproximadamente 25.000 km² (SAENGER et al., 1983), distribuída entre as latitudes 04°30' N (Oiapoque – AP) e 28°30' S (Laguna – SC), abrangendo uma extensa variação climática, geológica, geomorfológica e oceanográfica ao longo da costa (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990).

Os principais gêneros de espécies vegetais superiores encontrados na costa brasileira são: *Rizophora*, *Avicennia*, *Laguncularia* e *Conocarpus*. As espécies *Hibiscus tiliaceus*, *Acrostichum aureum*, *Spartina brasiliensis* e *Spartina alterniflora* ocorrem

como facultativas. Dezenas de espécies de líquens, macroalgas, diatomáceas e cianofíceas e associações de algas rodofíceas são encontradas (SCHAEFFER-NOVELLI, 1999). Centenas de espécies de pássaros, moluscos, peixes, insetos, mamíferos, caranguejos, além de microrganismos adaptados, dependem direta ou indiretamente desse ecossistema, influenciando sua dinâmica (LACERDA et al., 2001). Caranguejos do gênero *Uca* sp., por exemplo, têm papel preponderante na bioturbação do substrato do manguezal, atuando como agentes diretos na transformação do sedimento em solo (FERREIRA et al., 2007b).

Jiménez (1999) aponta dois grupos de manguezais, em relação aos aspectos geomorfológicos: 1) os que se encontram em ambientes influenciados pelas ondas e correntes de deriva litorânea, estando protegidos por feições geomórficas como cordões e barreiras arenosas, que permitem o desenvolvimento de manguezais em substrato arenoso. Mantêm contato com o mar por desembocaduras e pequenos canais; 2) aqueles com baixa energia de ondas e alta influência das correntes de maré, ocupando áreas internas de baías, lagunas e o interior de estuários, sem barreiras diretas entre a água do mar e o manguezal. Geralmente ocupam substrato de textura mais fina, devido às condições de sedimentação. A frente desses manguezais, mais influenciada pela água do mar, possui bosques formados tipicamente por *Rizophora mangle*, com maior diversidade de espécies nas áreas interiores, à medida que a influência da água dos rios aumenta (diminuição da salinidade).

A estrutura dos bosques de manguezais apresenta complexidades e não mantém o mesmo padrão ao longo das diferentes condições ambientais (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990). Por essa razão, diferentes abordagens podem ser utilizadas para a compreensão desta estrutura. A primeira, chamada de “ecológica” (LUGO; SNEDAKER, 1974), baseia-se na “assinatura energética”, onde os fatores abióticos controlam as características fisiográficas referentes ao desenvolvimento dos bosques. Nesse sentido, os manguezais são classificados da seguinte forma: ilhas, ribeirinhos, franja, arbustivo e anão. Essas assinaturas podem ser representadas, por exemplo, pela pluviosidade, descarga fluvial, amplitude de maré, turbidez da água e energia das ondas (TWILLEY, 1995).

Os bosques do tipo ribeirinhos desenvolvem-se às margens dos rios, devido ao maior aporte de água doce, mais rica em nutrientes. Os manguezais tipo franja e ilha são mais comuns em costas protegidas, mais influenciadas pelas variações diárias das marés. Já os bosques do tipo bacia ocupam as partes internas dos manguezais do tipo ribeirinho ou franja, onde a renovação da água é mais lenta, o que reduz gradientes físico-químicos (CINTRÓN et al., 1985 apud CUNHA-LIGNON, 2001).

A segunda abordagem enfatiza as características fisiográficas da zona costeira, em conjunto com processos ambientais, para explicar o estabelecimento de bosques de manguezais (THOM, 1982). Esses processos seriam representados pela energia das ondas, marés e águas fluviais, que atuam sobre oito diferentes *settings*. Estes por sua vez seriam divididos de I a V, cuja influência de sedimentos terrígenos é preponderante, e de VI a VIII, desenvolvidos sobre plataformas carbonáticas (menos comuns). Esses *settings* guardam certa semelhança com as “energias subsidiárias” da abordagem ecológica (CUNHA-LIGNON, 2001).

2.1.2 Evolução do litoral brasileiro no Quaternário

As características geológicas e geomorfológicas do litoral brasileiro, e as mudanças no nível do mar ocorridas durante o Quaternário, condicionaram diferenças significativas entre as zonas costeiras das regiões brasileiras. Esses fenômenos foram importantes para o estabelecimento de paisagens com seus respectivos ecossistemas ao longo da costa, incluindo os manguezais.

No Quaternário Superior, o litoral brasileiro sofreu algumas mudanças no que diz respeito ao nível relativo médio do mar (nrmm), impulsionadas por glaciações (glacioeustasia) e variações no nível de base geodésico (geoidoeustasia) (SUGUIO; MARTIN, 1978; SUGUIO et al., 1985). As paisagens litorâneas apresentam registros dessas mudanças, que podem ser encontrados em ambientes estuarinos, propícios ao desenvolvimento de manguezais (SOUZA JÚNIOR et al., 2007).

As duas transgressões do nrmm mais importantes que ocorreram na costa brasileira durante o Quaternário foram: 1) a transgressão Cananéia (SUGUIO; MARTIN, 1978), de idade pleistocênica (120.000 anos antes do presente, ou AP), com nrmm de +

8,0 m em relação ao nível atual e que corresponde à Penúltima Transgressão para as planícies costeiras dos estados de Alagoas, Bahia e Sergipe (BITTENCOURT et al., 1979) ; e 2) a transgressão Santos, de idade holocênica (5.150 anos AP), com picos máximos de + 5,0 m em relação ao nível atual. Há evidências dessas mudanças desde o litoral catarinense até o litoral baiano. E os mesmos também se correlacionam com os sistemas ilhas-barreiras/lagunas III (para a transgressão Cananéia) e ilhas-barreiras/lagunas IV (para a transgressão Santos) (VILLWOCK; TOMAZZELI, 1995).

Em período anterior à penúltima transgressão (BITTENCOURT et al., 1979), o nrm atingiu seu valores máximos há cerca de 120.000 anos AP, o que pôde ser atestado através dos litorais de Santa Catarina, Paraná, e sul de São Paulo, por meio da observação de terraços com altura superior a 13 m acima do nrm atual, e que teriam se estabelecido em período anterior a esse máximo transgressivo. Podem ainda ser correlacionáveis com o sistema de ilhas-barreira/lagunas II e I do estado do Rio Grande do Sul (MARTIN et al., 1988), embora Angulo (1992) os considere apenas como vestígios do máximo transgressivo (penúltima transgressão), e não da própria transgressão antiga, anterior a 120.000 anos AP. Nos estados da Bahia e Sergipe, há apenas evidências desse evento, através de falésias esculpidas nos sedimentos da formação Barreiras próximos à linha de costa.

No decorrer do período regressivo posterior, o nrm atingiu seus valores mínimos em relação ao nível atual há aproximadamente 17.000 anos AP, com cerca de -110 m, o que propiciou um aumento de centenas de quilômetros da planície litorânea em direção à plataforma continental, e o subsequente avanço dos rios sobre a mesma, escavando canais e possibilitando a formação de baías e lagunas sobre a região (SUGUIO; MARTIN, 1978).

Quando a transgressão Santos ocorreu, a antiga planície estabelecida na plataforma continental durante regressão anterior, foi então preenchida por sedimentos arenosos e areno-argilosos de origem marinha, especialmente nas antigas baías e lagunas. Os antigos cordões arenosos pleistocênicos foram, dessa forma, erodidos, fornecendo material para o estabelecimento da atual planície litorânea (SUGUIO; MARTIN, 1978). Após essa última grande transgressão holocênica, houve um descenso contínuo do nrm, até níveis próximos aos atuais. Nesse contexto, foram definidas as

novas configurações da planície costeira atual, como a localização das baías e lagunas e a formação de novos cordões arenosos para os litorais sudeste e sul. Foi nesse cenário, especialmente nas novas planícies de maré e lagunas, formadas após descenso do nrmm, que se desenvolveram os manguezais (SOUZA-JÚNIOR et al., 2007). Nos litorais Leste (Cabo Frio a Salvador), Nordeste e Norte, apesar da ocorrência dos fenômenos citados acima, a geomorfologia da costa é mais influenciada por sedimentos terciários da Formação Barreiras e pela ação das correntes de marés, cujas amplitudes são mais significativas (VILLWOCK et al., 2005).

De um modo geral, a evolução dos litorais norte e nordeste é menos conhecida em relação à boa parte do litoral nordeste, e dos litorais leste, sudeste e sul. Na costa do Rio Grande do Norte, por exemplo, sedimentos da formação Touros (SUGUIO et al., 2001) já foram datados em 120.000 anos, o que pode ser correlacionado com os sedimentos da formação Cananéia que se estabeleceram na região sul de São Paulo durante transgressão que recebe o mesmo nome. Contudo, por estar a cerca de 20 m acima do nrmm atual, observa-se a influência do neotectonismo na região (VILLWOCK et al., 2005).

No litoral semi-árido e norte, a seqüência de eventos transgressivos/regressivos, especialmente holocênicos, apresenta uma configuração diferenciada, assim como os agentes oceanográficos e climáticos que atualmente modelam o relevo da região. No semi-árido, onde se observa uma planície quaternária pouco extensa, há grande influência dos tabuleiros formados pelos sedimentos terciários do grupo Barreiras, especialmente em alguns pontos em direção ao litoral nordeste, onde atingem a linha de costa, em conjunto com rochas ígneas e metamórficas do Pré-Cambriano e do Cretáceo Superior. As áreas estuarinas são limitadas pela ação dos ventos (formação de dunas) e pelo regime intermitente dos rios que vêm do semi-árido, que bloqueiam o desenvolvimento de extensos manguezais na desembocadura dos rios, muitas vezes limitando-os a lagunas (MORAIS, 2006).

No litoral norte, não foram verificadas grandes mudanças no nrmm nos últimos 5.100 anos, sendo que pequenas variações, de no máximo 0,6 m, foram observadas por Cohen, Behling e Lara (2005) na península de Bragança (PA). O litoral apresenta seqüência estratigráfica e litológica semelhante ao litoral nordestino, mas com menor

influência do escudo cristalino pré-cambriano e dos tabuleiros na linha de costa, onde extensas planícies flúvio-marinhas quaternárias se desenvolvem, subseqüentes a terraços terciários do grupo Barreiras. Nessas planícies, muito influenciadas pelo regime de meso e macromarés predominante, extensas áreas de manguezais estabelecidas no Holoceno se desenvolvem, sobretudo, nas feições denominadas “falsas rias”.

Na península de Bragança, Cohen, Behling e Lara (2005) propuseram um modelo de evolução da paisagem intimamente associado ao surgimento de manguezais. Há aproximadamente 5.100 anos AP, após aumento do nrmm em fase pós-glacial, dados palinológicos indicam presença de manguezais nos sedimentos (a até 2,4 m de profundidade) que começaram a recobrir os vales que constituíam a planície arenosa, e avançaram até os sedimentos da formação Barreiras, nas áreas adjacentes. Em fase posterior (2.170 anos AP), os canais de maré continuaram a serem preenchidos por sedimentos continentais por acreção lateral, e as planícies pela própria cheia das marés. De 1.800 a 420 anos AP, após pequena queda do nrmm, houve forte diminuição das taxas de sedimentação, agora dominadas por acréscimos verticais, e possibilidade de estabelecimento de vegetação nas partes topograficamente inferiores da península. Por fim, nos últimos 400 anos, houve uma transição de vegetação nas partes mais elevadas da península, do gênero *Avicennia* sp. (típica de manguezais) para gramíneas das famílias Poaceae e Cyperaceae.

Nos últimos 1.000 anos, dados palinológicos, estratigráficos e datações radiocarbônicas sugerem a influência de duas “pequenas” glaciações na região, correlacionadas com o hemisfério norte, ocorridas entre os anos 1.130 D.C. e 1510 D.C. e entre 1560 D.C. e o fim do século XIX. Registros climáticos de tais mudanças, como regressão do nrmm e menores taxas de pluviosidade foram correlacionados com a distribuição da vegetação na península, demonstrando avanço da vegetação de manguezal em direção às partes mais altas nos últimos dois séculos, confirmando a tendência de aumento da temperatura após estas duas pequenas glaciações (COHEN et al., 2005).

Hillier (1995) afirma que eventos transgressivos podem levar ao retrabalhamento de sedimentos do assoalho oceânico, com conseqüentes registros nas feições

geomorfológicas que ocupam a linha de costa atual, tais como as planícies. Souza Júnior et al. (2008) apresentam essa hipótese para justificar a presença de argilominerais típicos de origem marinha na assembléia mineralógica de manguezais, embora as condições geoquímicas pertinentes à formação e estabilidade dos mesmos ainda não sejam bem conhecidas para esse ambiente. Essa hipótese enfatiza a necessidade de atenção à compreensão dessa evolução para o entendimento dos aspectos mineralógicos e geoquímicos nos solos e sedimentos presentes no manguezal.

2.1.3 Solos de manguezais

As informações a respeito da gênese dos solos de manguezais ainda são relativamente escassas, apesar do crescente número de trabalhos nos últimos anos. Por essa razão, esses solos foram designados durante muito tempo como “solos indiscriminados de mangues” (LEPSCH et al., 1983). É comum a referência ao substrato onde se desenvolvem os bosques do manguezal como “sedimentos” (MACKEY; MACKAY, 1996; TAM; WONG, 1998), até mesmo em trabalhos recentes (BRITO et al., 2009). A própria dinâmica sedimentar do ambiente, intensa devido à sua posição na interface entre ambiente continental e marinho (COOPER et al., 2001), induz à alusão desse substrato como sedimento.

Contudo, trabalhos nos manguezais do estado de São Paulo revelam a existência de fenômenos físicos e químicos que podem ser inclusos nos processos gerais de formação de solos (SIMONSON, 1959), especialmente relacionados aos ciclos biogeoquímicos do Fe e S, e da matéria orgânica do solo. Além disso, pode-se afirmar que estes solos estão sujeitos ao halomorfismo, devido à salinidade elevada, o que pode ser explicado pela proximidade com a linha de costa e influência das marés, e pelo acúmulo de matéria orgânica, evidenciada pelos altos teores de C orgânico, devido ao prevalecimento das condições redutoras (PRADA-GAMERO et al., 2004).

As condições geoquímicas do manguezal, permanentemente alagado pela mistura de águas doce e marinha, conduzem à formação de um ambiente predominantemente anóxico e sub-óxico, com altos potenciais redox (baixos valores de

Eh), que favorecem a decomposição anaeróbica da matéria orgânica por microrganismos adaptados (MACKIN; SWIDER, 1989; ALONGI et al., 2001). Nesse sentido, devido à baixa taxa de difusão do O_2 no substrato, outros elementos passam a ser utilizados por esses microrganismos como aceptores finais de elétrons para as reações bioquímicas de oxidação dos compostos orgânicos, tendo grande importância o Fe (derivado dos sedimentos terrígenos continentais) e o S (presente na água do mar) (VAN BREEMEN; BUURMAN, 2002).

Ambos passam a seu estado reduzido, formando primeiramente, sulfetos de Fe relativamente instáveis (macknowita, greigita etc.) para finalmente se precipitarem na forma de pirita (FeS_2), geralmente a partir da interação entre polissulfetos e Fe e S na forma reduzida (GIBLIN; HOWARTH, 1984). Contudo, Ferreira et al. (2007c, 2007a; 2007b) atestam a importância de outros organismos como agentes que levam à diferenciação dos sedimentos em solos. Além dos microrganismos adaptados (como as bactérias do gênero *Desulfovibrio* sp), que promovem as reações de gleização e sulfidização, a influência das raízes de plantas e do efeito bioturbador de caranguejos é crucial para o controle do comportamento geoquímico desses elementos, promovendo a re-oxidação dos mesmos em superfície, e criando um gradiente de condições físico-químicas à medida que a ocupação dos vegetais aumenta.

Especiação das formas de Fe, em áreas vegetadas e não vegetadas dos manguezais, indicam que a concentração das formas de Fe cristalinas (associadas aos óxidos) é maior na zona oxidada das raízes, assim como o grau de piritização, devido aos maiores teores de matéria orgânica para que as reações de redução do Fe e S ocorram. A relação de ambos os parâmetros com o C orgânico é elevada. Esses dados atestam a presença de um conjunto de transformações, que podem ser consideradas como processos pedogenéticos (FERREIRA et al., 2007a).

Translocações de partículas promovidas pela macrofauna de invertebrados (FERREIRA et al., 2007b), adições de material orgânico e de sedimentos e perdas por ação erosiva e por lixiviação de íons presentes nos minerais primários são outros exemplos de fenômenos que podem ser enquadrados dentro dos processos de formação fundamentais (FERREIRA et al., 2007a). Outro processo importante, no

âmbito das transformações, e considerado pelos autores é a transformação/precipitação de minerais na fração argila, embora o tema não tenha sido aprofundado nesse sentido.

Portanto, a existência dos processos pedo-biogeoquímicos que ocorrem nas condições ambientais dos manguezais e sua relação com os fatores bióticos do meio, condicionam à designação desse substrato como solo, uma vez que podem ser enquadrados nos conceitos mais aceitos para sua definição no conjunto de teorias fundamentais e específicas de gênese de solos. Portanto, para o presente trabalho, a designação do material analisado como solo é justificada.

2.1.4 Mineralogia de solos de manguezais

Ambientes estuarinos apresentam duas possíveis origens para os argilominerais que compõem suas seqüências sedimentares: detrital e autigênica, sendo que cerca de 90% correspondem, em média, ao primeiro tipo. Há mistura de sedimentos marinhos, depositados nas áreas baixas, que sofrem influência das correntes de maré, e de sedimentos continentais carregados pela ação hídrica e eólica (HILLIER, 1995). Já os minerais autigênicos podem se precipitar a partir dos íons presentes em altas concentrações na solução (salinólise) ou da transformação de minerais precursores (CHAMLEY, 1989; HILLIER, 1995; PRADA-GAMERO et al., 2004).

Geoquimicamente, manguezais podem ser enquadrados como ambientes halomórficos, caracterizados por altas concentrações iônicas em solução e pH maiores ou iguais a 5,0 sendo, o que favorece a via de evolução geoquímica salinólítica. Assim, permanecem grandes quantidades de íons básicos em solução, favorecendo a bissialitização e a conseqüente precipitação de filossilicatos 2:1.

A composição mineralógica de solos de manguezais apresenta, freqüentemente, a seguinte seqüência na fração argila (PRAKASA; SWAMI, 1987): montmorilonita, caulinita, illita e clorita. Também são mencionadas as presenças de quartzo, halita, pirita e jarosita nessa fração, sendo esta última encontrada em condições de melhor drenagem (MARIUS; LUCAS, 1991). Além disso, encontra-se pirita (FeS_2) com grande freqüência, em função da sua estabilidade termodinâmica no ambiente sulfato-redutor no qual se desenvolvem os solos de manguezais, e a goethita (FeOOH), especialmente

em sedimentos continentais recentes e nas regiões superficiais (VAN BREEMEN; BUURMAN, 2002; FERREIRA et al., 2007a).

Em manguezais brasileiros alguns estudos relatam a presença de minerais herdados ou precipitados na fração argila. No estado do Espírito Santo, a assembléia mineralógica dos manguezais é constituída principalmente por caulinita e gibbsita, além de illita e interestratificados illita-esmectita (MARIUS et al., 1997). A presença marcante de gibbsita foi associada à herança de sedimentos do grupo Barreiras, que se encontra presente em áreas adjacentes às áreas do estuário estudado. A mesma composição pode ser verificada em manguezais do estado do Rio de Janeiro (FARIA; SANCHEZ, 2001).

Na região norte do país, em manguezais do estado do Pará, a mineralogia dos solos apresenta-se um pouco diferenciada: há predomínio de esmectitas, caulinita e illita em menor parte, além da pirita, jarosita, anatásio e halita, na amostra total (COSTA et al., 2001; BEHLING; COSTA, 2004; BERRÊDO et al., 2008; VILHENA et al., 2010). Na ilha do Mosqueiro (PA), Behling e Costa (2004), identificaram quartzo, caulinita, illita/mica, pirita e anatásio, além de esmectitas nos sedimentos mais recentes. A análise química total dos sedimentos demonstrou altos valores de SiO_2 , Al_2O_3 e FeO , comparáveis aos valores encontrados nos sedimentos continentais terciários das áreas adjacentes, reforçando a importância da sedimentação continental para explicar a presença dos minerais em solos de manguezais.

No estuário do rio Marapanin (PA), Berrêdo et al. (2008) e Vilhena et al. (2010) encontraram assembléia semelhante na fração argila, além de goethita e hematita, e evidências de interestratificação illita-esmectita. Os autores também encontraram composição química total dos sedimentos semelhante aos sedimentos da formação Barreiras, que atua como área fonte, tanto para os elementos principais como para os traços. Além disso, a grande quantidade de K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} seria responsável pela autigênese de minerais como as esmectitas e feldspatos no ambiente.

No estado de São Paulo, as informações sobre a assembléia mineralógica de solos de manguezais encontram-se um pouco mais avançadas (PRADA-GAMERO et al., 2004; SOUZA-JÚNIOR et al., 2008, 2010). Souza Júnior et al. (2008) utilizaram, por exemplo, além da difratometria de raios-X (DRX), técnicas espectroscópicas e

microscópicas que permitiram maiores detalhamentos quanto à composição das frações silte e argila. De modo geral, observou-se a presença de esmectitas, caulinita, illita, muscovita, gibbsita, quartzo e feldspato. Em alguns pontos ainda foram detectados anatásio, biotita, haloisita, vermiculita e goethita. Quantitativamente observa-se a predominância de caulinita, esmectitas e micas, e em alguns casos a gibbsita, herdada de sedimentos continentais recentes.

Nos mesmos manguezais, foi possível ainda a diferenciação das espécies de esmectitas dioctaedrais ricas em Fe (SOUZA JÚNIOR et al., 2010). Após aplicação do teste de saturação com Li (GREENE-KELLY, 1953), para determinação da natureza das cargas presentes nas esmectitas, combinado à espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, os autores detectaram a presença de nontronita, esmectita com substituição isomórfica de Fe^{3+} por Si^{4+} na lâmina tetraedral, além de outras esmectitas ricas em Fe. Como os solos das áreas continentais adjacentes não possuem esmectitas em suas assembléias mineralógicas, os autores concluem que esse mineral pode ter duas origens: precipitação no próprio ambiente do manguezal ou em ambiente marinho pretérito, uma vez que os manguezais já foram recobertos pela água do mar nas transgressões quaternárias recentes.

A origem autigênica marinha da nontronita pode ocorrer a partir da combinação de hidróxidos de Fe originados da alteração de minerais primários derivados de rochas vulcânicas e de sílica biogênica, em baixas temperaturas, da alteração direta de rochas vulcânicas ou a partir da precipitação de fluidos hidrotermais (COLE; SHAW, 1983; HILLIER, 1995). Contudo, sua formação também pode ocorrer em ambiente continental, a partir da transformação de minerais primários ferro-magnesianos (BORCHARDT, 1989), podendo, assim, apresentar origem detrital continental, desde que as áreas fontes de sedimentos possuam condições para formação e estabilidade do mineral.

A glauconita, illita dioctaedral com Fe^{2+} e Fe^{3+} nas posições octaedrais e K, Na ou Ca nas entrecamadas (ODOM, 1984; FANNING et al., 1989), é um dos argilominerais de origem marinha que, embora ainda não confirmado, poderia ser encontrado nos solos de manguezais (PRADA-GAMERO et al., 2004; FANNING et al., 2009). É normalmente formada em sistemas marinhos de baixa taxa de sedimentação (AMOROSI, 1997), normalmente associada a rochas do Cambriano, Cretáceo, Terciário

Inferior e em sedimentos recentes, normalmente como “coatings” e “pellets” fecais, em profundidades que variam de 50 a 500 m (ODOM, 1984). Contudo estudos mais recentes apresentam rochas contendo altos teores de glauconita formadas em ambientes marinhos de baixa profundidade e alta energia, como em planícies de maré sujeitas a altas taxas de sedimentação (CHAFETZ; REID, 2000; MEI et al., 2008).

A presença de fontes de Fe, K, Al, Mg e Si é essencial para a formação de argilominerais desta natureza, além de ambientes parcialmente redutores situados na interface sedimento-água do mar (HILLIER, 1995; KELLY; WEBB, 1999). Harder (1980) indicam, em condições experimentais, que glauconita pode se precipitar diretamente de soluções. Temperaturas de 20°C, pH~8,5 e altas concentrações de Fe^{2+} e Si, em meio moderadamente redutor são propícios ao desenvolvimento desse filossilicato. Entretanto, a presença de S^{2-} poderia causar o consumo do Fe^{2+} para a formação de sulfetos e impedir a precipitação do mineral. Embora os manguezais possuam altos teores de S^{2-} em solução (FERREIRA et al., 2007c), a possibilidade de precipitação de micas com altos teores de Fe não é uma hipótese que pode ser descartada sem estudos geoquímicos mais detalhados no ambiente do manguezal.

Mesmo que a presença de glauconita “pura” no ambiente do manguezal, de origem alóctone ou autóctone, ainda não possa ser confirmada, evidências de altos teores de Fe na estrutura do mineral já foram parcialmente detectadas (SOUZA JÚNIOR et al., 2008), devido às próprias condições geoquímicas do ambiente e da possibilidade de herança de micas com altos teores de Fe, a partir das próprias litologias das áreas adjacentes aos manguezais, ricas em biotita, que poderiam ser transformadas em ilitas da fração argila. Assim, o grupo das micas poderia ser representado, na assembléia da fração argila de manguezais, por ilitas férricas. Essa espécie possui composição química intermediária entre as ilitas “puras” (ricas em Al^{3+} octaedral) e a glauconita (ricas em Fe^{3+} octaedral) (PORRENGA, 1968; HUGGET et al., 2001), algo passível de ser analisado no próprio difratograma (MOORE; REYNOLDS, 1997).

2.1.5 Fe nos filossilicatos

O Fe é amplamente distribuído na estrutura dos filossilicatos na crosta do planeta (STUCKI, 2006), e mesmo nas esmectitas da espécie montmorilonita, o elemento costuma compor até 3% de toda a estrutura, aumentando até 20% nos diferentes tipos de nontronita (GATES et al., 2002). Nos diferentes minerais do grupo das micas, a ocorrência de Fe em espécies autigênicas é relativamente comum, especialmente em ambientes marinhos (ODOM; 1984;), embora em ambientes continentais existam relatos igualmente importantes (HUGGET et al., 2001; FURQUIM, 2007). Esse fato tem grande importância para a compreensão dos ciclos biogeoquímicos do elemento nesse ambiente, cuja importância é significativa.

O papel do Fe na dinâmica biogeoquímica dos manguezais vem sendo estudado com certa intensidade nos últimos anos (KOSTKA et al., 1994; FERREIRA et al., 2007a, 2007b). As condições sub-óxicas e anóxicas presentes nos solos de manguezais, que levam a um intenso processo de decomposição anaeróbica da matéria orgânica por parte de microorganismos adaptados (MACKIN; SWIDER, 1989; ALONGI et al., 2001), desencadeia uma série de reações bioquímicas que promovem a redução de certos elementos, sendo especialmente importantes o Fe e o S. A formação de minerais, como a pirita, macknowita e greigita (FERREIRA et al., 2007c), e outros compostos relativamente instáveis, envolvendo ambos os elementos, é uma importante etapa desses ciclos. Nos ambientes tropicais, a origem do Fe^{3+} nos manguezais como fonte para essas reações é associada quase que exclusivamente aos óxidos de Fe de origem continental.

De fato, há aporte significativo desses minerais nos trópicos úmidos, comuns na fração argila dos solos das áreas continentais que circundam manguezais, o que explica a intensidade dos processos nesses ambientes, envolvendo a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} . Contudo, os filossilicatos também devem possuir relativa importância nesses processos, seja pela incorporação de parte do Fe em suas estruturas, por algum tipo de transformação *in situ*, seja no fornecimento do elemento em sua forma oxidada (Fe^{3+}) para que reações bioquímicas similares continuem ocorrendo.

Experimentos realizados com nontronitas “puras” demonstram que a redução biogênica nesse filossilicato pode ocorrer na presença de *Shewanella* sp. em meio contendo lactato (doador de elétrons), transformando o Fe^{3+} de origem tetraedral e octaedral em Fe^{2+} solúvel (JAISI et al., 2005; O'REILLY et al., 2006). Em outras espécies de filossilicatos com altos teores de Fe, como ilitas e cloritas férricas, o fenômeno também é observado, mas com menor intensidade, fato provavelmente associado à alta carga na camada desses minerais (JAISI et al., 2007).

Em condições sulfato-redutoras, experimentos associados a bactérias do gênero *Desulfovibrio* sp., encontrada no ambiente do manguezal, também é verificada a redução de nontronita, sendo que até 29% do Fe^{3+} da estrutura do mineral pode ser solubilizada na forma de Fe^{2+} , enquanto a redução por ditionito de sódio, nas condições do experimento, atingiu cerca de 7,5% do Fe^{3+} estrutural (LI et al., 2004), o que enfatiza a capacidade desses organismos em promoverem tais reações na presença desse argilmineral. Os autores sugerem que esse processo possui um papel mais relevante do que se imagina nos ciclos do Fe e S na natureza. Portanto, em um ambiente onde há provável presença de Fe na estrutura dos filossilicatos, e condições claras de sulfato-redução, abrem-se possibilidades de futuras pesquisas nesse sentido.

2.2 Materiais e métodos

2.2.1 Locais de amostragem

Oito manguezais ao longo do litoral brasileiro foram amostrados, visando-se representar todas as subdivisões do litoral brasileiro (SILVEIRA, 1964) com a maior variabilidade possível de materiais geológicos possíveis que representam áreas fontes de sedimentos para os manguezais. Bragança (PA), Acaraú (CE), Sirinhaém (PE), Conceição da Barra (ES), Santa Cruz (ES), Paraty (RJ), Ilha de Pai Matos (SP) e Florianópolis (SC), são as localidades compreendidas nesse trabalho.

A seguir, é apresentada uma breve caracterização do meio físico dos pontos amostrados, com ênfase nas características geológicas e geomorfológicas dos litorais correspondentes.

2.2.1.1 Bragança (PA)

O ponto amostrado no litoral paraense ($0^{\circ}50'37''$ S e $46^{\circ}40'54''$ W) se encontra no município de Bragança, na Reserva Extrativista Marinha de Caeté Taperaçu onde está posicionada a Península de Bragança, encontra-se no noroeste do litoral paraense (Figura 1). O clima na região, segundo Köppen, é do tipo Ams' (tropical úmido com chuvas de verão-outono), caracterizado por uma estação muito chuvosa entre os meses de janeiro e junho, com uma estação menos chuvosa nos demais meses do ano, e pluviosidade média anual de 2.500 mm. A temperatura média anual é de $27,7^{\circ}\text{C}$, com média do mês mais quente igual a $32,8^{\circ}\text{C}$, e para o mês mais frio de $20,4^{\circ}\text{C}$ (MARTORANO et al., 1993).

Figura 1 – Localização do manguezal de Bragança (PA). A península encontra-se na região noroeste da costa do estado, onde são visíveis as feições do tipo “falsas rias” (Imagem LANDSAT 5, 20/06/2008 - figura superior à direita). Abaixo, detalhe do ponto amostrado e sua posição na península

A península encontra-se no setor da “Costa Atlântica do Salgado Paraense”. Esse setor é caracterizado geomorfologicamente por reentrâncias (“falsas rias”), cujos processos de modelagem do relevo são fortemente influenciados pelos regimes de mesomarés (amplitudes de 3,60 m) e macromarés (amplitudes de 5,0 m) que dominam a região (Figura 2) (EL-ROBRINI et al., 2006).

Três unidades geomorfológicas constituem o relevo da zona costeira (COSTA et al., 1977 apud EL-ROBRINI, 2006): o maciço residual formado pelo embasamento cristalino pré-cambriano e por metassedimentos do grupo Gurupi; a zona dos Platôs, com bordas em forma de escarpa e constituída por sedimentos terciários do grupo

Barreiras; e o Planalto Rebaixado da zona Bragantina, relacionável com os sedimentos quaternários inconsolidados que formam a planície costeira baixa (onde se encontram manguezais, praias e cordões dunários) e a planície aluvionar, que ocupa o litoral de “rias” (BARBOSA; PINTO, 1973).

Figura 2 – Influência da macromaré na praia de Ajuruteua, na península de Bragança (PA). À esquerda, invasão da planície pela água do mar na maré de sigízia (foto Gabriel R. P. Andrade)

Cronologicamente, as litologias presentes nesse litoral seguem o mesmo padrão de boa parte da costa brasileira: o escudo pré-cambriano situa-se nas adjacências da costa, já no continente, sendo recoberta pelas formações terciárias e quaternárias. No terciário, a sedimentação na região, de natureza transgressiva, iniciou-se no Mioceno inferior, onde se observam calcários marinhos com grande quantidade de sedimentos bioclásticos e arenitos calcíferos (FERREIRA, 1982, apud EL-ROBRINI et al., 2006). A fase seguinte, regressiva, deu origem à sedimentação do grupo Barreiras, compostas por sedimentos siliciclásticos, onde estão presentes litofácies argilo-arenosas, arenosas e conglomeráticas, formadas em ambientes deposicionais diversificados (leques aluviais, planícies de areia, planícies de lama, com rápidas inundações marinhas, ocorridas em clima árido e semi-árido) (ROSSETTI et al., 1989; EL-ROBRINI et al., 2006).

As planícies aluvionares têm origem no Quaternário, formadas por depósitos argilo-arenosos pleistocênicos e holocênicos pós-Barreiras. O NE do Pará possui diversas reentrâncias constituídas de baías flúvio-estuarinas, chamadas de “falsas rias”. O regime neotectônico distensivo e as variações do nrm, especialmente no

Quaternário, vêm controlando a evolução da costa paraense (SOUZA FILHO, 1995; EL-ROBRINI; SOUZA FILHO, 1998; COHEN; BEHLING; LARA, 2005; COHEN et al., 2005). O estabelecimento e evolução dos manguezais na costa paraense foi melhor discutida no item 2.1.2.

Figura 3 – Manguezal coletado em Bragança (PA). À esquerda, inundação do manguezal pela maré ao final da tarde

Os manguezais são ecossistemas amplamente disseminados pelo litoral dos estados da região norte (Figura 3) e no estado do Maranhão, totalizando cerca de 8.000 km², sendo que 700.000 ha concentram-se nos estados do Pará e Maranhão (LACERDA, 1999). A configuração geomorfológica, clima e o regime de marés são fatores preponderantes para o estabelecimento da vegetação dos manguezais nos estuários e canais de maré. Em revisão recente sobre os principais levantamentos florísticos em manguezais desses estados, Menezes, Berger e Mehlig (2008), indicam que além das seis principais espécies exclusivas dos manguezais (*Rizophora mangle*, *Rizophora racemosa*, *Rizophora harrisoni*, *Avicennia germinans*, *Avicennia schaueriana* e *Laguncularia racemosa*), dezenas de espécies de outras famílias (Annonaceae, Apocynaceae, Arecaceae, Bombacaceae, Cyperaceae, Fabaceae, Malvaceae, Poaceae e outras) podem ocorrer, eventualmente, como associadas, dependendo das condições climáticas e da salinidade.

Os solos da região continental adjacente são formados, em sua maioria, sobre as formações terciárias já descritas (Figura 4). Latossolos e Argissolos Amarelos derivados do grupo Barreiras, Neossolos Quartzarênicos, além de Plintossolos nas regiões

inferiores do relevo, sujeitas a inundações periódicas por parte dos rios da região, são as classes mais comuns (DEMATTÊ; ALOISI; DEMATTÊ, 1994; EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 1995). Portanto, a maior parte dos sedimentos que chegam aos estuários, é composta de minerais secundários associados ao desenvolvimento pedogenético avançado dos solos (caulinita e óxidos de Fe e Al), e uma série de minerais primários presentes nas litologias terciárias que compõem a planície Costeira Amazônica.

Figura 4 – Aspectos gerais da paisagem, nas áreas adjacentes ao manguezal de Bragança (PA). A zona dos Platôs, sobre os sedimentos terciários do grupo Barreiras, é constituída, principalmente, por Latossolos Amarelos como o da fotografia à direita. A presença de horizontes petroplínticos é comum nesses solos

2.2.1.2 Acaraú (CE)

O manguezal amostrado (2°50'38" S; 40°08'31" W) se encontra no município de Acaraú, no litoral norte do estado do Ceará (Figura 5). O clima na região é, principalmente, do tipo As' (tropical com chuvas de outono), temperaturas altas (máximas entre 29,4 e 30,7 °C; mínimas entre 21,2 e 23,7 °C) e pluviosidade que oscila entre 1032 mm e 1238 mm, concentrada entre os meses de fevereiro a maio (ANDRADE et al., 2006; MORAIS et al., 2006). Entretanto, a maior parte da bacia do Acaraú, em cujo estuário encontra-se o manguezal estudado, tem clima do tipo Bsw'h' (semi-árido quente e seco com chuvas de verão-outono), com médias de temperatura

superiores a 18°C, e pluviosidade anual variando entre 892 mm e 1.156 mm, com chuvas concentradas no verão e outono (ANDRADE et al., 2006)

O regime de marés no estado é o de mesomarés, com amplitudes médias nas marés de sizígia de aproximadamente 3,3 m, período de 12,4 horas e defasagem de 50 minutos (MORAIS 1980; MAIA, 1998 apud MORAIS et al., 2006). Nas marés de quadratura, que ocorrem nos meses próximos aos equinócios (meses de março e setembro), a amplitude observada varia entre 0,15m, 0,75 m e 2,7 m, dependendo do ponto do litoral.

O litoral cearense, segundo a classificação de Silveira (1964), possui partes enquadradas na costa semi-árida, e na costa oriental (ou dos tabuleiros), a partir do Cabo Calcanhar. A drenagem é constituída por rios exorréicos de regime intermitente sazonal, o que limita o desenvolvimento de planícies de maré extensas e, conseqüentemente, de manguezais. Devido a essa característica, observa-se a aceleração de processos morfodinâmicos na foz dos rios, com ampliação das áreas de influência da maré salina, hiperssalinização sazonal e diminuição do aporte de sedimentos argilo-siltosos nas planícies flúvio-marinhas (MORAIS et al., 2006).

O arcabouço geológico da costa ocidental semi-árida cearense, onde se situa a desembocadura do rio Acaraú, engloba formações pleistocênicas e holocênicas, que constituem planícies arenosas, dunas e planícies de maré, além de ocorrências localizadas de falésias. Na costa oriental, falésias esculpidas em sedimentos terciários do grupo Barreiras são as feições predominantes, apresentando também, afloramentos de rochas pré-cambrianas e cretáceas em alguns trechos (MORAIS et al., 2006).

A planície litorânea é relativamente estreita, com largura média de 2,5 km, e eventuais altos topográficos esculpidos em falésias. Essa faixa praial é predominantemente arenosa, com morfodinâmica controlada pelas ondas. O Pré-Cambriano ocorre na forma de pontais, e possui importante papel na sedimentação e no controle da energia das ondas, influenciando as áreas de progradação e retrogradação de praias. A existência de dunas móveis, que migram em direção ao continente, tende a obstruir a drenagem costeira e desembocaduras fluviais, processo que favorece a evolução de ambientes estuarinos para estuarino-lagunares e até mesmo para lacustres (MORAIS et al., 2006). No contato entre terraços marinhos com

sedimentos terciários do grupo Barreiras, pode ocorrer a formação de lagoas. Essas lagoas, quando submetidas à influência da água do mar, podem desenvolver manguezais (MORAIS; FONTELES, 2000).

Figura 5 – Localização e imagem do manguezal de Acaraú (CE), na desembocadura do rio Acaraú (imagem LANDSAT 5, 12/09/2008 - figura superior à direita). Abaixo, detalhe do ponto amostrado e da estuário do rio Acaraú.

No estuário do rio Acaraú, ocorre uma das maiores planícies flúvio-marinhas do estado. O complexo de cordões arenosos associados a planícies lamosas, propicia a formação de diversas lagoas salinas. As principais espécies que ocupam os manguezais da região são: *Rizophora mangle* (Mangue Vermelho), *Avicenia racemosa* (Mangue Siriuba), *Laguncularia racemosa* (Mangue Branco) e *Conocarpus erecta* (Mangue de Botão) (MORAIS et al., 2006).

Os rios vindos da região semi-árida fluem somente na estação úmida, perdendo a comunicação direta com o mar na estação seca, sendo restabelecida nos períodos de

maré cheia, através da invasão das águas marinhas no sentido do continente. Na estiagem, a drenagem advinda do continente se reduz ao máximo, produzindo um gradiente de salinidade e conseqüente hiperssalinização. Esse fato foi verificado, por exemplo, nos estuários do rio Jaguaribe (SOARES FILHO; ALCANTARA FILHO, 1989) e Malcozinhado (PINHEIRO, 2003). Além disso, os fortes ventos, que costumam ser mais determinantes na modelagem do relevo em regiões semi-áridas, provocam a obstrução de muitos estuários, o que tende a reduzir as áreas ocupadas por manguezais no litoral do estado.

Na região drenada pelo rio Acaraú, observa-se presença marcante de solos com desenvolvimento intermediário, demonstrando a predominância de processos de bissialitização. De acordo com o mapa de solos do Ceará, a bacia do Acaraú apresenta predomínio de Luvisolos, Neossolos Litólicos e Argissolos, e manchas menores de Planossolos, Neossolos Flúvicos e Latossolos (IPLANCE, 1992).

2.2.1.3 Sirinhaém (PE)

Sirinhaém encontra-se no litoral sul do estado de Pernambuco, e o manguezal amostrado está no estuário do Rio Sirinhaém (8°35'54" S; 35°03'34" W), que drena áreas localizadas, em sua maior parte, sobre os sedimentos terciários do Grupo Barreiras, embora parte do embasamento pré-cambriano e das materiais do Cretáceo também sejam cortados por ele (Figura 6). O clima na região, segundo Köppen, é do tipo Ams', tropical com chuvas bem distribuídas ao longo do ano, e breve estação seca, próxima ao mês de outono. A precipitação média anual é de 2050 mm, o que torna o litoral pernambucano o mais úmido do nordeste. As temperaturas médias anuais variam de 25 °C a 30 °C. No inverno, a redução é pouco significativa, com média de 23 °C. Os manguezais, assim como em todo estado de PE, desenvolvem-se nas planícies de maré, e são representadas pelas espécies *Rizophora mangle*, *Laguncularia racemosa*, *Avicenia* sp. e *Conocarpus erectus* (Figura 7) (MANSO et al., 2006).

As marés podem ser enquadradas como mesomarés semi-diurnas, com amplitudes médias de sigízia de 2,0 m, e 0,7 m para as de quadratura. As correntes de

maré, devido ao seu regime e, associadas aos intensos ventos que sopram do SE, têm importante papel na modelagem do relevo costeiro (MANSO et al., 2006).

O litoral pernambucano apresenta-se com a mesma seqüência de formações geológicas apresentadas até então. Uma faixa litorânea relativamente estreita (média de 1 km de largura e 4 m de profundidade, em relação à cobertura sedimentar), formada por sedimentos arenosos pleistocênicos (terraços constituídos de quartzo e alguns minerais pesados) e holocênicos de origem marinha e deltaica, relacionados a eventos transgressivos/regressivos, misturados a sedimentos argilo-siltosos flúvio-marinhos que preenchem canais e planícies de maré, onde se desenvolvem manguezais. Devido às condições climáticas no litoral do estado, não há grandes extensões de dunas (CHAVES, 1991).

Figura 6 – Localização e imagem do manguezal de Sirinhaém (PE), na desembocadura do rio Sirinhaém, na Zona da Mata pernambucana

A oeste da costa, afloram rochas do embasamento cristalino pré-cambriano (granitos, gnaisses e migmatitos), constituindo o Planalto da Borborema. A essa formação, seguem-se os sedimentos conglomeráticos misturados a arenitos estratificados com siltitos e argilitos, da formação Cabo (RAND, 1976). Na seqüência, encontra-se um calcário dolomítico, com presença de fósseis em alguns pontos, relacionável com a formação Estiva da bacia Sergipe-Alagoas (COBRA, 1960 apud MANSO et al., 2006).

Figura 7 - À esquerda: desembocadura do rio Sirinhaém (PE). À direita: aspectos gerais do manguezal coletado (bosque de *Rizophora* sp.)

O vulcanismo cretáceo ocorre somente na porção sul do estado, ocorrendo como derrames, sills e diques, o que é verificado pela presença de áreas localizadas de basalto, andesitos, traquitos e riolitos. Sedimentos siliciclásticos do grupo Barreiras (Mioceno e Eoceno) também estão presentes nas adjacências da costa, onde se desenvolvem muitos solos que fornecem sedimentos aos rios que chegam à costa. Entretanto, diferentemente do litoral da costa Oriental, onde os tabuleiros chegam à linha de costa, não se observa a presença dessas feições na linha de costa.

O rio Sirinhaém corta áreas cujos sedimentos são derivados de solos desenvolvidos sobre rochas do embasamento cristalino pré-cambriano (planalto da Boroborema), onde são comuns Latossolos e Argissolos Vermelho-Amarelos (LIMA et al., 2008) e dos tabuleiros terciários, sendo comuns Latossolos e Argissolos Amarelos, muitos com caráter coeso (EMBRAPA, 1995).

2.2.1.4 Conceição da Barra (ES) e Santa Cruz (ES)

Conceição da Barra (município de São Mateus – ES) e Santa Cruz (município de Aracruz – ES) são as duas localidades cujos manguezais foram amostrados no litoral do Espírito Santo. Em ambas, há as maiores extensões de manguezais do estado (juntamente com os manguezais da baía de Vitória), cuja área aproximada é de 70 km² (SILVA et al., 2005). Apesar da relativa proximidade entre ambas, há algumas diferenças que serão brevemente descritas no texto que se segue.

A bacia do rio São Mateus localiza-se na região norte do estado do Espírito Santo, e abrange uma área de 13.500 km². O rio São Mateus nasce da confluência dos rios Cotoxé e Cricaré, cujas nascentes localizam-se em Minas Gerais. Seus afluentes atravessam os três principais compartimentos geológicos/geomorfológicos do estado: o complexo geomorfológico sobre o embasamento cristalino pré-cambriano, os terrenos terciários do grupo Barreiras e as planícies flúvio-marinhas do Quaternário. No estuário do Rio São Mateus, onde se localiza o manguezal da localidade de Conceição da Barra (18°35'35" S; 39°45'04" W) (Figuras 8 e 11), o regime de marés é do tipo micromarés semi-diurnas, com variação média de 0,8 m, e intervalos entre 0,1 e 1,5 m (SILVA et al., 2005). O clima é do tipo Aw (tropical com chuvas concentradas no verão), temperatura média anual de 23,9 °C, e média de 28,9 °C nos meses mais quentes e 20,0 °C nos mais frios (SILVA, 2005).

Silva et al. (2005) estudaram a estrutura dos bosques do manguezal de Conceição da Barra. Verificaram a existência de *Rizophora mangle*, nas áreas de maior influência das marés, de *Avicennia schauerianna*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia germinans*, sendo estas duas últimas mais comuns em bosques mais desenvolvidos, sob maior influência do aporte de água doce.

O manguezal de Santa Cruz (19°57'00" S; 40°11'10" W) encontra-se no estuário do rio Piraquê-Açu (Figuras 9 e 12), com 65 km de extensão, nascendo na reserva Lombardia (Santa Teresa – ES). Sua bacia de drenagem tem área de 457 km², ocupando terrenos dominados por sedimentos terciários do grupo Barreiras (MORAES, 1974). O clima na região é do tipo Aw (tropical com chuvas concentradas no verão), com temperatura média anual de 24,8 °C, sendo 27,3°C para o mês mais quente e 21,9°C para o mês mais frio (OLIVEIRA, 2009). O regime de marés é o de micromarés semi-diurnas, sendo que medições da baía de Vitória apontam para marés de sizígia de 1,70-1,50 m e 0,70 m para as de quadratura (CODESA, 2007; NUNES, 2007).

A vegetação, que ocupa uma área de aproximadamente 12 km² é composta principalmente por *Rizophora mangle* (domina a franja dos bosques), *Laguncularia racemosa* (ocorrem mais para interior) e *Avicennia schauerianna* (mais próxima às áreas de restinga). *Avicennia germinans* ocorre nos estuários médios e superiores (BARROSO, 2004 apud OLIVEIRA, 2009)

O litoral do Espírito Santo é dividido em três compartimentos geomorfológicos distintos: os tabuleiros terciários do grupo Barreiras, o complexo sobre o embasamento cristalinos do Pré-Cambriano e as planícies flúvio-marinhas quaternárias. Na maioria das regiões da costa, os tabuleiros terciários do grupo Barreiras atingem a linha de costa, na forma de falésias vivas, mortas e terraços de abrasão marinha, sendo que em alguns pontos, promontórios rochosos do Pré-Cambriano também estão presentes. As planícies quaternárias encontram-se bem desenvolvidas somente nas adjacências da desembocadura dos rios de maior porte, como o Doce, São Mateus, Piraquê-Açu, Reis Magos, Jucu, Itapemirim e Itaboana. Nas demais regiões, seu desenvolvimento é incipiente (ALBINO et al., 2006).

Conceição da Barra e Santa Cruz encontram-se, respectivamente, nas zonas 2 e 3 do litoral capixaba, segundo a classificação proposta por Martin et al. (1996). Na zona 2, há o maior desenvolvimento da planície flúvio-marinha quaternária, atingindo 38 km de extensão (em Conceição da Barra) (Figura 10), entre as falésias mortas do Terciário e a linha de costa. Na zona 3, os tabuleiros encontram a linha de costa (figura 10) em diversos pontos, mas no rio Piraquê-Açu, cujo manguezal que ocupa seu estuário foi amostrado no presente trabalho, a planície flúvio-marinha é melhor desenvolvida (ALBINO et al., 2006).

Figura 8 – Localização e imagem do manguezal de Conceição da Barra (São Mateus – ES), na desembocadura do rio São Mateus (imagem LANDSAT 5, 11/04/2006 - figura superior à direita). Abaixo, detalhe do manguezal amostrado, no estuário do rio São Mateus

Figura 9 – Localização e imagem do manguezal de Santa Cruz (Aracruz – ES), na desembocadura do rio Piraguê-Açu (imagem LANDSAT 5, 11/04/2006 - figura superior à direita). Abaixo, detalhe do manguezal amostrado, no estuário do rio Piraguê-Açu. Também pode ser observada a presença dos tabuleiros próximos à linha de costa

Os dois pontos amostrados no estado diferem em relação à natureza dos sedimentos continentais predominantemente levados à linha de costa, e que ocupam os estuários onde se desenvolvem os manguezais. O rio São Mateus, cujo estuário, na localidade de Conceição da Barra foi amostrado, drena regiões mais interiores, com contribuição de sedimentos provenientes de solos formados sobre o embasamento cristalino associados aos solos formados sobre sedimentos terciários dos tabuleiros à medida que atinge a linha de costa, que também é mais extensa. O grande aporte de sedimentos desse rio é responsável pela diferenciação geomorfológica do setor do litoral onde se encontra.

No rio Piraquê-Açu, a área drenada encontra-se exclusivamente nos tabuleiros, fato que se reflete não somente na natureza dos sedimentos, mas na própria configuração do litoral onde desemboca, cuja planície é menos desenvolvida (ALBINO et al., 2006). Os solos desenvolvidos sobre esses sedimentos do Terciário são, principalmente, Argissolos e Latossolos Amarelos e Vermelho-Amarelos, com baixos teores de Fe e hematita, altos teores de caulinita provenientes do material de origem, goethita formada em condições atuais e muitos com caráter coeso (DUARTE et al., 2000; MELO et al., 2002a)

Figura 10 – À esquerda: planície arenosa em Conceição da Barra, com evidência de horizonte espódico na região escavada. Essas feições são bem desenvolvidas nessa região do litoral capixaba. À direita: tabuleiro terciário do grupo Barreiras, chegando próximo à linha de costa, uma feição característica dessa região do litoral capixaba

Figura 11 – À esquerda: desembocadura do Rio São Mateus, em Conceição da Barra (ES); À direita: aspecto geral do manguezal amostrado

Figura 12 – À esquerda: desembocadura do rio Piraquê-Açu, Santa Cruz (ES). Os manguezais se desenvolvem à beira dos tabuleiros do grupo Barreiras, onde há plantações de *Eucalyptus* sp. À direita: aspectos gerais do ponto amostrado

2.2.1.5 Paraty (RJ) e Ilha de Pai Matos (SP)

Como a área amostrada no Rio de Janeiro é muito próxima ao litoral norte paulista, os aspectos geológicos e geomorfológicos serão englobados na descrição do litoral paulista. Entretanto, vale ressaltar que isso somente é válido devido à proximidade com o estado de São Paulo e pelas características estruturais e evolutivas muito similares, o que não é válido, por exemplo, para o litoral norte do Rio de Janeiro. Os manguezais amostrados, no Saco do Mamanguá (Paraty – RJ; 23°18'12" S; 44°39'01" W) e na Ilha de Pai Matos (Cananéia – SP; 24°49'59" S; 47°54'20" W) se encontram, respectivamente, nas unidades de conservação da APA de Cairuçu e na APA de Cananéia-Iguape-Peruíbe.

Em Paraty (SP), o clima é do tipo Aw, tropical quente e úmido com inverno seco. A temperatura média anual é de 23°C, com média no mês mais quente de 30,4°C, e 16,1°C no mês mais frio. A precipitação média anual é de 1976,7 mm, com concentração nos meses de dezembro a março (POLLMAN, 2008). Em Cananéia, o clima também é do tipo Aw, com temperatura média anual de 21°C, e precipitação anual média de 2000 mm (FERREIRA, 2006). O regime de maré predominante nas duas localidades é o de micromarés semi-diurnas, com amplitudes inferiores a 1 metro (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990). De forma geral, as correntes de maré têm importância na configuração de sistemas lagunares dos rios mais ao sul, como

Ararapira, Cananéia e Icapara, na região de Cananéia-Iguape (TESSLER; MAHIQUES, 1993).

Segundo Schaeffer-Novelli et al. (1990) a vegetação das áreas de manguezais do sul do estado do Rio de Janeiro (segmento VII proposto pelos autores, de Cabo Frio a Torres, em SC) geralmente é ocupada por associações de *Rizophora* sp., *Laguncularia racemosa*, *Spartina alterniflora* (sedimentos mais recentes), *Avicennia* sp. e *Salicornia* sp., sendo estas duas nas regiões topograficamente mais elevadas. No manguezal da Ilha de Pai Matos, Cunha-Lignón (2001) descreve as mesmas espécies acima citadas, enfatizando que a dinâmica de sedimentação e a topografia condicionam a ocupação por diferentes espécies, como por exemplo, *Laguncularia racemosa* e *Spartina alterniflora* em áreas de progradação (manguezais “jovens”)

A evolução geológica da costa de São Paulo foi marcada por dois conjuntos de processos distintos. O primeiro, relacionado ao soerguimento da Serra do Mar e conseqüente subsidência da bacia de Santos, ocorridas em período tectonicamente ativo, no final do Cretáceo (ALMEIDA, 1976). E o segundo, relacionado às variações no nível do mar no Quaternário, especialmente às transgressões Cananéia (Pleistoceno, 120.000 anos AP) e Santos (Holoceno, 5.100 anos AP), que contribuíram decisivamente para os processos de sedimentação que formaram a planície costeira paulista, e cuja seqüência de eventos foi discutida no item 2.1.2.

Figura 13 – Localização e imagem do manguezal do Paraty (RJ), na região do Saco do Mamanguá, uma reentrância de 9 km de comprimento e 1,5 km de largura, com configuração de “ria”. A área de manguezais encontra-se no fundo do saco (imagem LANDSAT 5, 22/02/2010 – figura superior à direita). Na figura abaixo, a área enquadrada corresponde ao manguezal amostrado

Figura 14 – Localização e imagem do manguezal da ilha de Pai Matos, na região da Ilha Comprida (Cananéia – SP) (imagem LANDSAT 5, 04/02/2010 – à direita superior). Abaixo, detalhe da ilha de Pai Matos, no mar de Cananéia

As características da linha de costa variam significativamente ao longo do estado, sendo as planícies quaternárias extensas e melhor desenvolvidas na região sul (Ilha Comprida a Praia Grande), em contraste com o litoral recortado do norte, caracterizado por presença de baías, enseadas e praias de pequenas dimensões, próximas à Serra do Mar. A região entre Santos e São Sebastião é considerada uma zona de transição entre esses dois grandes compartimentos (TESSLER et al., 2006). Com exceção do rio Ribeira do Iguape, que desemboca no extremo sul do estado (e fornece sedimentos para o manguezal da Ilha de Pai Matos, amostrado nesse trabalho),

a rede de drenagem limita-se às regiões da Serra do Mar (o que também ocorre no sul do estado do Rio de Janeiro).

No sistema estuarino Cananéia-Iguape, onde se encontra a Ilha de Pai Matos (Figura 14), Souza-Júnior et al. (2007) propõem que os manguezais se estabeleceram na região após a Transgressão Santos sobre antigos cordões arenosos pleistocênicos, em decorrência da proteção contra o efeito erosivo das ondas causado pelo crescimento da Ilha Comprida no sentido sudoeste nordeste (SUGUIO; MARTIN, 1978). Nesse sistema, a corrente de deriva à NE tem importante papel na modelagem do relevo costeiro, causando acréscimo ou erosão, dependendo da posição em que a feição da paisagem costeira se encontra. Na Ilha do Cardoso, por exemplo, os acréscimos ocorrem a leste, enquanto a erosão é predominante a leste (TESSLER et al., 1990).

As feições geomorfológicas do mar de Cananéia e do mar Pequeno são influenciadas pelo aporte de sedimentos advindos do rio Ribeira do Iguape e seus afluentes, pelas já citadas correntes de deriva e pelas correntes de maré. Feições de deposição se formam nesse cenário, como pequenas ilhas, esporões e bancos submersos, geralmente cobertos por manguezais. A ilha de Pai Matos é uma dessas feições, assim como as ilhas de Boqueirão, Furadinho e Garça (TESSLER; FURTADO, 1983)

No litoral norte de São Paulo, semelhantemente ao que ocorre no litoral do extremo sul fluminense, observa-se grande influência das vertentes da Serra do Mar, com esporões que avançam e adentram a linha de costa, e forçam o posicionamento das curtas praias em baías e enseadas. A drenagem continental tem efeito muito menos significativo, bem como as correntes de deriva, que atuam com maior intensidade nos processos presentes no litoral sul, havendo predominância de processos *onshore* e *offshore* e correntes locais (TESSLER et al., 2006). Os manguezais ocupam áreas mais restritas e, conforme observam Souza-Júnior et al. (2007), podem ter constituição granulométrica mais grossa em função da ausência de sistemas estuarinos bem desenvolvidos capazes de diminuir a ação erosiva das ondas.

Contudo, o manguezal do Saco do Mamanguá (Figuras 13 e 15) apresenta-se em uma situação geomorfológica diferenciada. Esta reentrância, de 9 km de

comprimento e 1,5 km de largura, é dividida em margem continental, margem peninsular e fundo do saco (DIEGUES; NOGARA, 1994), onde se encontram os manguezais. Este ambiente é caracterizado como de baixa energia (AMBRÓSIO JÚNIOR et al., 1991), o que favorece a atuação de correntes de maré e conseqüente sedimentação dos sedimentos mais fino na região do fundo do saco. Esses sedimentos são provenientes da drenagem continental estabelecida nos maciços do embasamento cristalino pré-cambriano, de solos pouco desenvolvidos que ocupam as encostas íngremes.

Essa configuração permite o enquadramento dessa feição como “ria”, que pode ser definida como um antigo vale fluvial incisivo preenchido pela água do mar e sedimentos flúvio-marinhos após transgressões marinhas, com zonas estuarinas associadas cuja área de ocupação varia de acordo com as mudanças climáticas, não sendo obrigatória sua presença (EVANS; PREGO, 2003). No caso do Saco do Mamanguá, a zona estuarina está presente no limite, com provável desenvolvimento de manguezais após a última grande transgressão holocênica.

Figura 15 – À esquerda: manguezal ao fundo do Saco do Mamanguá, em Paraty (RJ), circundado pelo embasamento cristalino pré-cambriano, na Serra do Mar. A conformação de ria impede a formação de um ambiente de alta energia, com ação destrutiva das ondas. À direita: aspectos gerais do ponto coletado, em bosque de *Rizophora* sp

Os solos das regiões adjacentes de ambas os manguezais se desenvolvem sobre rochas do escudo cristalino do Pré-Cambriano, em relevo acidentado cuja evolução recente vem sendo controlada por movimentos de massa, levando à formação

de regolitos pouco espessos, com solos igualmente pouco desenvolvidos (LEPSCH et al., 1983). A combinação dessa condição com as características climáticas induzem a uma condição geoquímica propícia à formação de óxidos (como gibbsita) e caulinita nos solos (FURIAN et al., 2002).

2.2.1.6 Florianópolis (SC)

O município de Florianópolis, onde se situa o manguezal do rio Tavares, encontra-se próximo ao limite austral para o desenvolvimento de manguezais da costa brasileira, que ocorre próximo ao município de Laguna (SC), fato relacionado à diminuição da temperatura, que impede o desenvolvimento de espécies tropicais típicas dos manguezais (CINTRON, 1981). Por essa razão, esse ponto foi escolhido para representar os manguezais que se posicionam nas regiões mais ao sul da costa.

O clima, segundo Köppen, é do tipo Cfa, temperado úmido com verão quente e sem estação seca definida. A temperatura média anual é de 21°C, com média do mês mais quente igual a 24,5°C e 16,4°C para o mês mais frio. O regime de marés é o de micromarés semi-diurnas e amplitudes máximas de 1,4 m, tendo papel pouco relevante na morfodinâmica costeira atual, mas com grande importância para o estabelecimento e manutenção de manguezais.

A bacia do rio Tavares, localizada na porção centro-oeste da ilha (Figura 16), é formada principalmente pelos rios Tavares e Ribeirão da Fazenda, que nascem no embasamento cristalino, em área dominada por granitos pré-cambrianos (TOMAZZOLI; PELLERIN, 2008). Os rios se unem no manguezal e desaguam na Baía Sul. A vegetação é dominada por *Avicennia* sp., com algumas aglomerações de *Rizophora* sp. e *Laguncularia* sp. nas áreas de maior correnteza (próximas aos canais de maré). Na parte frontal, as áreas são ocupadas por *Spartina alterniflora* (OLIVEIRA, 2001).

A Ilha de Santa Catarina, onde se situa o município de Florianópolis, apresenta características geológicas e geomorfológicas que refletem a evolução tradicionalmente descrita para os litorais do sul e sudeste do país. Costões rochosos, derivados do Pré-Cambriano ou do vulcanismo no final do Cretáceo (basaltos e diques isolados de rochas ácidas, como andesitos basálticos e riolitos, estes de idade neoproterozóica)

(TOMAZZOLI; PELLERIN, 2008), se intercalam com planícies quaternárias, preenchidas por sedimentos praias, lagunares e eólicos (HORN, 2006).

Figura 16 – Localização e imagem do manguezal do Rio Tavares, na Ilha de Santa Catarina (Florianópolis – SC) (imagem LANDSAT 5, 04/02/2010 – à direita nsuperior). Abaixo, detalhe do manguezal do Rio Tavares, na região sudoeste da ilha

O modelo de evolução da costa catarinense indica que a ilha de Santa Catarina já foi unida ao continente em condições pretéritas. Inicialmente, os costões rochosos

separaram-se do continente por razões estruturais, formando um arquipélago, referentes aos setores centro-norte e sul da ilha atual. A sedimentação interna, originando depósitos de encostas, seguida das deposições associadas a eventos regressivos foram fundamentais para a formação de depósitos flúvio-marinhos que uniram a ilha, dando-lhe sua configuração atual (HORN, 2006).

A ilha possui diferentes setores no que se refere à influência dos agentes oceanográficos. O litoral oriental, sujeito à ação direta do oceano Atlântico; os litorais norte e sul, semiabertos, de média energia, e mais influenciados pelos regimes de vento; e o litoral ocidental, fechado, mais bem protegido da influência das ondas (baixa energia), com dinâmica típica de costas protegidas. É nesse litoral que se encontra o manguezal do rio Tavares, amostrado nesse trabalho.

Os solos nas adjacências do manguezal estudado são formados, basicamente, por Cambissolos, Neossolos Litólicos e Argissolos, localizados nas áreas de relevo íngreme, sobre rochas do Pré-Cambriano/Cretáceo. As áreas recobertas por sedimentos arenosos recentes (planície quaternária), predominam Neossolos Quartzarênicos e Espodossolos (EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA - EPAGRI, 2002).

2.2.2 Procedimentos de amostragem

Devido à grande extensão do litoral brasileiro (mais de 7.400 km), tentou-se padronizar a amostragem por meio da coleta em bosques da espécie *Rizophora mangle*. Embora as condições para o desenvolvimento das espécies do manguezal sejam inerentes às características climáticas, oceanográficas, sedimentológicas e geomorfológicas de cada uma das regiões da costa brasileira (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990; SCHAEFFER-NOVELLI, 1999), esse tipo de formação foi escolhida devido à sua adaptabilidade em relação à influência da água do mar e dos aportes continentais, em boa parte da costa brasileira (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990). Dessa forma, assume-se que os pontos amostrados sejam influenciados, em termos geoquímicos e sedimentológicos, pelas águas continentais e marinhas.

Figura 17 – Fotos dos procedimentos de coleta em diferentes manguezais (da esquerda superior à direita): armazenamento de amostras após coleta (Paraty – RJ); amostrador de solos inundados contendo amostra até 1 m de profundidade (Santa Cruz – ES); retirada do amostrador contendo a amostra (Bragança – PA); medição de Eh e pH em campo, nas amostras úmidas recém-coletadas (Conceição da Barra (ES)

A coleta de solos foi realizada com amostrador de solos inundados, até a profundidade de 1 m, em três pontos aleatórios dentro de um raio de 10 metros de diâmetro. Sub-amostras das profundidades de 0-30 cm e 60-90 cm foram separadas e posteriormente misturadas e homogeneizadas, constituindo-se como uma amostra. Para caracterização físico-química, amostras da profundidade de 30-60 cm também foram coletadas (Figura 17).

Medições de Eh e pH (Medidor de pH, ORP e temperatura *Hanna* modelo *HI 98121*) foram executadas no campo, a cada 10 cm de profundidade, sendo efetuada as médias referentes às profundidades descritas no parágrafo anterior. As amostras foram armazenadas em refrigerador a 4°C, na tentativa de manutenção das características físico-químicas fundamentais. Para os procedimentos laboratoriais referentes à identificação de filossilicatos nas frações argila total e fina, e de granulometria, parte

das amostras foi seca em estufa a 45°C, moída e transformada em terra fina seca ao ar (TFSA).

2.2.3 Análises físico-químicas

2.2.3.1 Granulometria

Amostras de TFSA (< 2 mm) foram pesadas (25 g) e tratadas com peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂), à temperatura de 80°C, para eliminação de matéria orgânica (EMBRAPA, 1997), uma vez que a maioria dos solos de manguezais possui altas quantidades de C orgânico, que muitas vezes é suficiente para o enquadramento desses solos na ordem dos Organossolos. A oxidação do material orgânico se deu em aproximadamente uma semana, para a maioria das amostras

Posteriormente, as amostras foram colocadas em funil contendo papel de filtro qualitativo, acoplado a um balão volumétrico de 250 ml, para lavagem de sais solúveis com etanol 60%. Como os solos de manguezais são salinos, a alta concentração desses sais prejudica a dispersão dos colóides. Após dez lavagens, o teste com AgNO₃ foi realizado para verificação de excesso de sais, sendo negativo quando solução de etanol não apresentava cor esbranquiçada (indícios de precipitação de cloretos).

Após a eliminação do excesso de matéria orgânica e sais precipitados, foi adicionada uma solução com hexametáfosfato de sódio ((NaPO₃)₆) 0,015 mol.L⁻¹ + NaOH 1 mol.L⁻¹. As amostras foram agitadas por 16 horas e a areia separada do silte e argila por fracionamento físico, em peneira com abertura de 0,062 mm e posteriormente seca e pesada. Silte e argila em suspensão foram colocados em proveta de 1 L e a determinação do teor de argila foi realizada pelo método da pipeta (ESTADOS UNIDOS, 1996). O teor de silte foi obtido por diferença. Esse procedimento foi realizado no laboratório de Física do Solo da ESALQ-USP.

2.2.3.2 Análises químicas

Devido ao excesso de sais, todas as amostras foram lavadas com etanol 60% antes da análise química do complexo de troca, uma vez que os altos teores de elementos em solução poderiam interferir nos resultados (EMBRAPA, 1997). Assim, esse mesmo procedimento foi realizado para as análises subsequentes.

A extração de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis foi efetuada pelo método da resina trocadora de íons (RAIJ, 2001), sendo determinados por espectrofotometria de absorção atômica (espectrofotômetro). Na^+ e K^+ trocáveis foram extraídos pela solução constituída por HCl 0,05 mol.L⁻¹ e H_2SO_4 0,0125 mol.L⁻¹ (Mehlich 1) e sua determinação realizada por fotometria de chama. A acidez potencial ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$), foi extraída em solução de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (acetato de cálcio) 1 mol.L⁻¹, pH = 7,0, e determinada por titulação em NaOH 0,0025 mol.L⁻¹ (EMBRAPA, 1997). Esses procedimentos foram realizados no laboratório de Análises Químicas do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP.

2.2.4 Análises mineralógicas

2.2.4.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

Amostras de TFSA foram passadas em peneira de abertura de 2 mm, pesadas (30 g), e preparadas de acordo com Jackson (1979). Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%, a frio, foi utilizado para eliminação da matéria orgânica. Algumas amostras apresentaram colorações alaranjadas e amareladas após certo tempo de reação, o que foi interpretado como formação de hidróxidos/oxihidróxidos de Fe^{3+} após reação com Fe^{2+} , presente em quantidades significativas nesses solos (Ferreira et al., 2007), com o O_2 liberado pelo peróxido. Por essa razão, as amostras foram posteriormente desferrificadas, aplicando-se o tratamento com 3 g de ditionito de sódio associado a 0,3 mol.L⁻¹ de citrato de sódio + bicarbonato de sódio (DCB), para redução dos óxidos de Fe^{3+} formados no laboratório (Figura 18).

Figura 18 – Extração dos oxi-hidróxidos de Fe com solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a 80°C

As amostras foram então, dispersas em Na_2CO_3 ($0,1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} \sim 8,5$), e colocadas em uma garrafa de 1L, para separação do silte por decantação. O sobrenadante, contendo argila, foi coletado e floculado com NaCl saturado. O cálculo para determinação do tempo necessário para coleta baseou-se na lei de Stokes (JACKSON, 1979):

$$V = \frac{g(S_p - S_1)D^2}{18n}$$

Sendo, V a velocidade de sedimentação em cm.s^{-1} ; g , a constante gravitacional (980 cm.s^{-1}); S_p , o peso específico da partícula de silicato ($2,653 \text{ g.cm}^{-3}$); S_1 , o peso específico da água ($1,0 \text{ g.cm}^{-3}$); D , o diâmetro da partícula (cm); e n , a viscosidade do meio (em *poyses*), na temperatura ambiente.

Após lavagem com etanol 95%, para retirar o excesso de NaCl, a argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) foi obtida após sucessivas centrifugações (4.100 rpm, por 19 minutos), em centrífuga *Fanem Excelsa 206-R* (Figura 19). O cálculo do tempo suficiente para obtenção de sobrenadante contendo somente argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) foi calculado pela seguinte expressão (JACKSON, 1979):

$$t = \frac{[(63 \times 10^8) \times n \times \log R/S]}{N^2 \times d \times \Delta S}$$

Sendo: t , o tempo em minutos; n , a viscosidade da água, em *poyses*; R , raio do centro da centrífuga à extremidade inferior do tubo em posição horizontal (em cm); S , raio do centro da centrífuga à extremidade superior do tubo em posição horizontal (em

cm); N , a rotação da centrífuga (em rpm); d , o diâmetro máximo das partículas que devem estar em suspensão ($0,2 \mu\text{m}$); ΔS , a diferença entre o peso específico do material (silicatos próximos a $2,653 \text{ g.cm}^{-3}$) e do líquido (água, $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$).

O sobrenadante, contendo somente argila fina, foi coletado dos tubos de centrífuga por sifonamento e floculado em outro recipiente. Argila total e fina foram divididas e saturadas com $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{MgCl}_2 \text{ } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, para respectivas saturações das entre-camadas com K^+ e Mg^{2+} . Após as saturações, as amostras foram dialisadas em membranas MWCO 1000, utilizando-se água ultrapura para retirada do excesso de sais, e finalmente armazenadas em refrigerador. Todas as etapas descritas foram realizadas no laboratório de Mineralogia de Solos da ESALQ-USP.

Figura 19 – Tubos usados na separação entre silte e argila total (à esquerda); Centrífuga *Fanem Excelsa 206-R* usada na obtenção de argila fina

Lâminas orientadas, com os dois tratamentos (K^+ e Mg^{2+}) foram confeccionadas, para identificação de filossilicatos, uma vez que a orientação favorece difração no plano cristalográfico $d_{00\ell}$ (THEISEN; HARWARD, 1962). Lâminas não orientadas (em pó) também foram confeccionadas, para auxílio na identificação de certos filossilicatos, através do favorecimento do plano de difração d_{060} , que permite a identificação do caráter di ou trioctaedral dos filossilicatos, por meio da estimativa da dimensão b da lâmina octaedral (VELDE, 1995).

As amostras de argila total e fina passaram, então, pelos seguintes tratamentos: Mg^{2+} na temperatura ambiente (25°C), Mg^{2+} solvatada com etilenoglicol (EG)

($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); K^+ na temperatura ambiente (25°C), K^+ aquecida a 110°C (somente para argila fina), K^+ aquecida a 350°C e K^+ aquecida a 550°C . As amostras em pó (lâminas não orientadas) não passaram por nenhum tratamento químico ou térmico.

As amostras orientadas e não orientadas foram, então, submetidas à DRX. Essa etapa foi realizada no laboratório de Mineralogia de Solos do Departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), utilizando-se um difratômetro de Raios-X *Shimadzu XRD 6000*, com radiação $\text{K}\alpha$, anodo de cobre (Cu) ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) e monocromador de grafite acoplado (Figura 20).

Figura 20 – À esquerda, difratômetro de raios-X *Shimadzu XRD 6000* no laboratório de mineralogia de solos da UFRPE (Recife – PE), acoplado a microcomputador para saída de dados; à direita, lâmina de argila orientada posicionada para leitura no interior do equipamento

As lâminas contendo amostras orientadas de argila total e fina, em todos os tratamentos descritos, foram lidas no intervalo de leitura de 3 a $35^\circ 2\theta$ ao passo de $0,02^\circ 2\theta$ por etapa, a cada 1 segundo, na tensão de 40 kV e corrente de 20 mA ; para as amostras de argila em pó não orientado, de 55 a $65^\circ 2\theta$, ao passo de $0,02^\circ 2\theta$ a cada 2 segundos; e para o silte, de 3 a $70^\circ 2\theta$, ao passo de $0,02^\circ 2\theta$ por etapa, a cada 1 segundo.

A estimativa semi-quantitativa das porcentagens dos argilominerais em cada amostra foi realizada através das intensidades dos picos primários em padrões de EG (BISCAYE, 1965). Os picos foram impressos e cortados, sendo posteriormente pesados em balança com quatro casas de precisão. A proporção de cada mineral na assembléia

foi estimada com base no peso de seu pico primário, em relação ao total de picos pesados.

2.2.4.2 Teste de saturação com Li (Greene-Kelly)

Amostras de argila fina cuja presença de esmectita foi confirmada pela seqüência de tratamentos de rotina também passaram pelo teste da saturação com LiCl, ou teste de Greene-Kelly (GREENE-KELLY, 1953), para verificação da natureza das cargas de esmectitas (tetraedral ou octaedral), importante para identificação de espécies mineralógicas relacionadas a esse grupo de filossilicatos.

Duas lâminas orientadas, contendo amostras saturadas com LiCl 3 mol.L⁻¹, foram confeccionadas e aquecidas a 270°C por 9 horas. Uma das lâminas foi solvatada com glicerol diluído em etanol (10%) por uma noite. A expansão após a solvatação indica a presença de esmectitas com carga originada por substituição isomórfica no tetraedro, enquanto o colapso indica origem de cargas octaedrais. Esse processo ocorre devido à migração dos íons Li para o interior dos octaedros, no caso de esmectitas com cargas octaedrais, que bloqueiam a carga originada nessa região da estrutura do mineral, impedindo a expansão após solvatação (MOORE; REYNOLDS, 1997; KÄMPF; CURI, 2003).

2.2.4.3 Tratamento com citrato de sódio – extração de polímeros de hidróxidos na entrecamada

O procedimento descrito por Tamura (1958) foi efetuado para as amostras com evidências de filossilicatos 2:1 com hidróxi entrecamada. Amostras de argila fina saturadas com K⁺ foram submetidas ao tratamento com citrato de sódio 0,3 mol.L⁻¹, seguido de aquecimento a 100 °C por 3 horas, na tentativa de se extrair o material na entrecamada desses minerais (polímeros de hidróxido de Al ou Mg).

Posteriormente, lâminas orientadas de argila fina submetida a esse processo foram aquecidas a 110°C, seguindo-se a leitura no difratômetro, para verificação da retirada do material presente na entrecamada. No tratamento habitual, sem tentativa de

extração dos polímeros, esses minerais apresentam os picos nos tratamentos com K^+ , seguidos de aquecimento, assimétricos na direção de ângulos 2θ mais baixos, com ausência de colapso na direção do pico a 1,00 nm. O colapso total dos picos na direção da região de 1,00 nm, após o tratamento, confirma a extração desse material (MEUNIER, 2007). A manutenção das assimetrias após o tratamento pode indicar grau forte de interação entre o mineral 2:1 e os polímeros de hidróxidos, ou mesmo a existência de hidróxidos de Mg (RIGHHI et al., 1993).

2.2.4.4 Teste com dimetil-formamida – haloisita

O teste com dimetil-formamida (CHURCHMAN et al., 1984), usado para detecção de haloisita na assembléia mineralógica, foi utilizado para os solos em questão. Lâminas saturadas com Mg^{2+} foram solvatadas com dimetil-formamida, e posteriormente secas por uma noite. O aparecimento de picos a 1,04 nm, devido à re-hidratação da entrecamada de haloisita (JOUSSEIN et al., 2007), confirma a presença do mineral.

2.2.4.5 Cálculo da dimensão média dos cristalitos

Com base nos picos 001 da ilita e caulinita identificadas nas amostras, a dimensão média dos cristalitos que compõem seus cristais foi calculada com base na equação de Scherrer (MOORE; REYNOLDS, 1997):

$$L = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta}$$

Sendo: L, a dimensão média dos cristalitos (em nm); K, uma constante para filossilicatos (1,91); β é a largura do pico na metade de sua altura (em radianos); θ é ângulo correspondente ao pico no plano d_{001} .

Esse cálculo, realizado para ilitas e caulinitas da argila total e fina, foi usado como parâmetro para comparação entre assembléias de diferentes manguezais e para expressar diferenças cristalográficas entre os mesmos minerais, nas duas frações analisadas da argila.

2.2.4.6 Índices para micas

Tanto na argila total quanto na fina, foram utilizados dois índices específicos para detalhamento das características de micas. O primeiro índice relaciona os picos primários e secundários das micas de amostras saturadas com Mg^{2+} (BROWN; BRINDLEY, 1980; HUGGET et al., 2001), para estimativa dos teores de Fe no mineral:

$$\frac{I(001)}{I(002)}$$

Picos secundários mais fracos indicam maior presença de Fe na estrutura mineralógica (MOORE; REYNOLDS, 1997). Resultados maiores que 2,0 são um indicativo de predominância de Fe na estrutura (BROWN; BRINDLEY, 1980; DECONINCK et al., 1988).

O segundo índice, proposto por Srodón e Eberl (1984), atesta a presença de material expansivo intercalado nos cristais de mica. É chamado de índice *Ir*:

$$Ir = \frac{\left[\frac{I(001)}{I(003)} \right]_{Mg^{2+}}}{\left[\frac{I(001)}{I(003)} \right]_{EG}}$$

Sendo: I(001) e I(003), as intensidades dos picos nos planos d001 e d003 da mica, nos padrões saturados com Mg^{2+} , e Mg^{2+} solvatado com etilenoglicol (EG). Resultados superiores a 1,0 denotam a intercalação da mica com um material expansivo (SRODÓN; EBERL, 1984).

2.2.4.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

As amostras de argila total foram também submetidas à análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, para identificação de ligações específicas presentes em alguns argilominerais, como nas esmectitas. Vibrações e estiramentos relacionados a alguns tipos específicos de ligação, fornecem informações importantes sobre a composição de alguns grupos, permitindo a diferenciação de espécies (MADEJOVÀ, 2003).

As amostras de argila total desferrificadas em suspensão aquosa, obtidas durante o preparo para DRX, foram liofilizadas (liofilizador *Labconco* modelo *Free*

Zone1), resultando em um pó que foi submetido ao preparo. Um mg de amostra foi cuidadosamente misturado e homogeneizado em 200 mg de Kbr. A mistura foi prensada por 2 minutos, com carga equivalente a 5 ton, tendo-se como resultado uma pastilha. Essa pastilha foi seca em estufa a 110 °C e colocada em dessecador por 24h. O espectrômetro *Perkim-Elmer* modelo *Spectrum 1000* (Figura 21) foi utilizado para a realização das leituras, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , com 16 varreduras, resolução espectral de 4 cm^{-1} e intervalo de 1 cm^{-1} . O preparo das pastilhas e as leituras foram efetuadas na Embrapa Instrumentação Agrícola (CNPDIA), em São Carlos (SP).

Figura 21 – Espectrômetro de infravermelho Perkim-Elmer modelo Spectrum 1000, na Embrapa Instrumentação Agropecuária (CNPDIA), e São Carlos (SP)

2.2.4.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Amostras selecionadas foram submetidas à microscopia eletrônica de transmissão (MET), no Núcleo de Apoio à Microscopia Eletrônica Aplicada à Agricultura (NAP/MEPA) da ESALQ-USP. Amostras de argila em suspensão foram dispersas e diluídas em água, e uma pequena fração depositada sobre uma tela de Cu (SUDO et al., 1981). O microscópio *Zeiss EM-900*, em tensão de 50 kV, foi utilizado para a obtenção das imagens de partículas individuais da fração argila total e fina. Estas imagens são importantes na detecção de minerais que ocorrem em quantidades insuficientes para detecção pelo DRX, como haloisita (SOUZA JÚNIOR et al., 2008) e para a visualização do hábito e cristalinidade dos principais minerais encontrados na assembléia dos solos de manguezais.

2.3 Resultados

2.3.1 Caracterização físico-química

Os manguezais amostrados apresentam distribuições granulométricas variáveis, com tendência para teores elevados de silte e argila na maioria, com exceção dos manguezais de Acaraú (CE), Sirinhaém (PE) e Ilha de Pai Matos (SP), que apresentam valores elevados de areia. Os resultados encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 – Dados de granulometria dos manguezais ao longo da costa brasileira, pelo método da pipeta

Granulometria (método da pipeta)			
Manguezais	Areia	Silte	Argila
	g.kg⁻¹		
Bragança (PA) 0-30 cm	391,0	486,2	122,8
Bragança (PA) 30-60 cm	433,0	258,0	309,0
Bragança (PA) 60-90 cm	238,5	366,9	394,6
Acaraú (CE) 0-30 cm	486,8	119,6	393,6
Acaraú (CE) 30-60 cm	686,0	32,4	281,6
Acaraú (CE) 60-90 cm	752,8	12,0	235,2
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	762,4	37,0	200,6
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	693,2	57,2	249,6
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	202,8	419,6	377,6
Conceição da Barra (ES) 30-60 cm	233,2	336,4	430,4
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	201,6	433,6	364,8
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	168,0	406,4	425,6
Santa Cruz (ES) 30-60 cm	330,8	243,6	425,6
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	202,0	458,8	339,2
Paraty (RJ) 0-30 cm	249,6	420,8	329,6
Paraty (RJ) 30-60 cm	173,2	458,8	368,0
Paraty (RJ) 60-90 cm	50,8	499,6	449,6
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	665,6	131,2	203,2
Ilha de Pai Matos (SP) 30-60 cm	693,6	127,2	179,2
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	777,2	56,4	166,4
Florianópolis (SC) 0-30 cm	114,5	409,9	475,6
Florianópolis (SC) 30-60 cm	42,0	620,2	337,8
Florianópolis (SC) 60-90 cm	27,0	674,8	298,2

Os valores de Eh (tabela 2) e pH (tabela 3) obtidos em campo confirmam as características físico-químicas observadas em manguezais no litoral paulista (FERREIRA et al., 2007). Valores negativos de Eh (com exceção da superfície do manguezal de Acaraú), diminuindo em profundidade, são evidências dos processos de redução atuantes no ambiente, que levam à estabilização do pH em valores próximos a 6 ou 7. O maior valor de Eh na profundidade 60-90 cm no manguezal de Paraty deve estar associada à presença abundante de raízes no ponto de coleta.

O pH segue tendência inversa, com leve aumento em profundidade para a maioria das amostras, devido à maior intensidade dos processos de redução (VAN BREEMEN; BUURMAN, 2002). Em nenhuma amostra, os valores foram inferiores a 6,15. Mesmo na superfície do manguezal de Acaraú, cujo potencial redox é o menor (maior valor de Eh), o pH apresentou redução significativa.

Assim como observado nos demais trabalhos realizados em manguezais (ROSSI; MATOS, 2002; PRADA-GAMERO et al., 2004), a CTC dos solos é elevada, oscilando entre 70,5 (Sirinhaém-PE, 60-90 cm) e 454,6 mmol_c.kg⁻¹ (Santa Cruz-ES, 30-60 cm) com média de 205,7 mmol_c.kg⁻¹. O V% para todas as amostras foi igualmente elevado, com média de 69,3%, apesar de alguns solos (Sirinhaém-PE, Santa Cruz-ES e Paraty-RJ) possuírem altos teores de H⁺ + Al³⁺. Os menores valores de CTC e soma de bases estão nos manguezais mais arenosos. Os dados encontram-se na tabela 4.

Observam-se altos valores de Na⁺ e Mg²⁺ para todos os manguezais, especialmente para os manguezais de Santa Cruz (ES), Paraty (RJ) e Florianópolis (SC), onde os valores médios de Na⁺ obtidos para as três profundidades analisadas foram, respectivamente, de 154,2, 162,5 e 181,7 mmol_c.kg⁻¹. Em todos os manguezais, com exceção dos três manguezais com teores mais elevados de areia, a porcentagem do complexo saturado por Na⁺ variou entre 35,0% e 83,8%.

Há uma relação positiva ($p < 0,05$) entre os teores de argila e os valores de CTC (Figura 22). Não foi observada correlação entre a quantidade de filossilicatos 2:1 da argila total, estimada pela semi-quantificação baseada nos picos primários produzidos no DRX, e a CTC dos solos.

Figura 22 – Relação positiva entre os teores de argila e CTC dos solos (eixo x, teores de argila em g.kg⁻¹; eixo y, CTC em mmol_c.kg⁻¹)

Tabela 2 – Dados de Eh (mV), medidos em campo, nos manguezais analisados. Os valores correspondem às médias, a partir de medições a cada 10 cm, dentro das profundidades apresentadas

Profundidades	Eh (mV)						
	Bragança (PA)	Acaraú (CE)	Sirinhaém (PE)	Conceição da Barra (ES)	Santa Cruz (ES)	Paraty (RJ)	Florianópolis (SC)
0-30 cm	-164	145	-357	-110	-303	-222	-96
30-60 cm	-229	-81	-361	-136	-338	-338	-149
60-90 cm	-310	nd	-371	-148	-360	-335	nd

Tabela 3 – Dados de pH, medidos em campo, nos manguezais analisados. Os valores correspondem às médias, a partir de medições a cada 10 cm, dentro das profundidades apresentadas

Profundidades	pH						
	Bragança (PA)	Acaraú (CE)	Sirinhaém (PE)	Conceição da Barra (ES)	Santa Cruz (ES)	Paraty (RJ)	Florianópolis (SC)
0-30 cm	6,15	6,85	nd	6,59	7,04	6,96	6,32
30-60 cm	6,49	6,80	nd	6,72	7,30	6,89	6,57
60-90 cm	6,85	nd	nd	6,80	7,25	6,86	nd

Tabela 4 – Dados químicos do complexo de troca nos manguezais ao longo da costa

Manguezais	Dados químicos do complexo de troca (mmolc.kg-1)							
	H ⁺ + Al ³⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SB	T	V% %Na ⁺ /T
Bragança (PA) 0-30 cm	10,8	60,0	2,1	3,0	60,0	125,1	135,9	92,1 44,1
Bragança (PA) 30-60 cm	12,1	52,0	2,1	3,2	60,0	117,3	129,4	90,7 40,2
Bragança (PA) 60-90 cm	30,0	74,0	2,7	4,0	60,0	140,7	170,6	82,4 43,4
Acarau (CE) 0-30 cm	27,5	48,0	2,3	3,7	60,0	114,0	141,4	80,6 33,9
Acarau (CE) 30-60 cm	26,8	31,0	1,5	3,7	25,0	61,2	88,0	69,6 35,2
Acarau (CE) 60-90 cm	26,0	23,0	1,1	2,4	18,0	44,5	70,5	63,1 32,6
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	81,8	20,0	0,4	2,9	11,0	34,3	116,1	29,5 17,2
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	123,7	41,0	0,5	5,3	13,0	59,8	183,4	32,6 22,4
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	33,1	74,0	1,7	4,6	40,0	120,3	153,4	78,5 48,2
Conceição da Barra (ES) 30-60 cm	24,2	72,0	1,9	5,8	60,0	139,7	163,8	85,3 43,9
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	72,3	56,0	1,5	4,0	26,0	87,5	159,8	54,8 35,0
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	130,9	132,5	0,9	12,2	30,0	175,6	306,5	57,3 43,2
Santa Cruz (ES) 30-60 cm	122,3	140,0	0,8	51,6	140,0	332,4	454,6	73,1 30,8
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	7,9	190,0	2,0	3,8	23,0	218,8	226,6	96,5 83,8
Paraty (RJ) 0-30 cm	135,8	185,0	2,8	11,8	60,0	259,6	395,4	65,7 46,8
Paraty (RJ) 30-60 cm	113,3	165,0	3,3	10,0	50,0	228,3	341,5	66,8 48,3
Paraty (RJ) 60-90 cm	88,8	137,5	3,7	5,6	40,0	186,8	275,6	67,8 49,9
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	43,6	29,0	1,1	4,2	21,0	55,3	98,9	56,0 29,3
Ilha de Pai Matos (SP) 30-60 cm	47,4	19,0	0,3	2,2	13,0	34,5	81,8	42,1 23,2
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	48,3	18,0	0,5	2,5	13,0	34,0	82,3	41,3 21,9
Florianópolis (SC) 0-30 cm	31,7	195,0	4,0	6,3	120,0	325,3	357,0	91,1 54,6
Florianópolis (SC) 30-60 cm	33,0	175,0	3,7	7,1	90,0	275,8	308,7	89,3 56,7
Florianópolis (SC) 60-90 cm	34,2	175,0	4,0	7,3	70,0	256,3	290,5	88,2 60,2

2.3.2 Mineralogia - DRX

2.3.2.1 Silte

Os difratogramas de amostras em pó não orientado da fração silte indicam a presença de minerais de origem bastante diversificada na assembléia dos manguezais estudados (exemplos nas Figuras 23, 24, 25 e 26). Quartzo, micas, feldspatos, caulinita, anatásio e alguns óxidos de Fe foram identificados nos difratogramas (tabela 5) (BROWN; BRINDLEY, 1980).

O quartzo é o mineral mais abundante nessa fração para a maioria das amostras. Sua cristalinidade é elevada, evidenciada pelos picos d_{100} (0,426 nm) e d_{101} (0,334 nm) altos, simétricos e pouco largos à meia altura. A relação d_{100}/d_{101} é alta em todas as amostras, um indicativo da predominância de minerais diagenéticos alóctones na assembléia (ESLINGER et al., 1973). Quartzo autigênico tende a formar cristais bem desenvolvidos na direção do plano d_{101} , o que resulta em grande quantidade de grãos com o eixo cristalográfico c distribuídos paralelamente à lâmina, originando picos mais intensos nessa faixa (DREES et. al., 1989).

Em relação às micas, há evidências claras da presença de muscovita e biotita, mica trioctaedral rica em Fe^{2+} e Mg^{2+} de origem diagenética (picos 0,265 nm, 0,228 nm e 0,201 nm) (SOUZA JÚNIOR et al., 2008). Os mesmos autores também confirmam a presença de feldspatos nessa fração. A diferenciação entre as diversas espécies exige tratamentos mais específicos, como a relação entre a intensidade dos picos em certos planos cristalográficos com a análise química do mineral ou da amostra total (HUANG et al., 1989). A simples análise dos espaçamentos permitiu a diferenciação de feldspatos potássicos (0,288-0,292 nm, 0,297 nm, 0,300 nm, 0,311 nm, 0,332 nm) e minerais da série dos plagioclásios (0,320 nm, 0,310 nm) (BRINDLEY; BROWN, 1980).

Também foram observados picos de óxidos de Fe (goethita, a 0,269 nm e 0,217 nm; magnetita-maghemita, a 0,253 nm), gibbsita (0,48 nm) e ilmenita em algumas amostras (0,154 nm, 0,185 nm). Óxidos de Ti também têm ocorrência generalizada nos manguezais. Vários picos (0,243 nm, 0,190 nm, 0,171 nm, 0,700 nm) indicam a presença de óxidos de Ti, provavelmente anatásio, mineral autigênico relativamente

comum na fração silte e argila de muitos solos tropicais alterados , embora alguns desses picos também possam corresponder ao rutilo, mineral ultraestável, acessório de rochas ígneas, e polimorfo do anatásio (TiO_2) (MILNES; FITZPATRICK, 1989).

Quartzo, feldspatos, muscovita, biotita e caulinita estão presentes em todos os manguezais, com pequenas diferenças em relação à abundância e cristalinidade. O anatásio está ausente apenas na superfície dos manguezais de Sirinhaém (PE) e Santa Cruz (ES). A quantidade de óxidos também varia, sendo menor ou mesmo ausente em certas profundidades. Traços de olivina, anfibólios e zircão também foram encontrados em alguns manguezais, sendo os dois primeiros minerais associados a manguezais com influência indireta de sedimentos advindos de rochas básicas formadas durante o Cretáceo (ver item 2.2.1).

2.3.2.2 Argila total

2.3.2.2.1 Composição e distribuição

A semi-quantificação dos minerais, baseada nas áreas dos picos d_{001} de cada mineral (BISCAYE, 1965), demonstra tendências bastante diversificadas em relação à distribuição dos argilominerais na fração argila total nos diferentes manguezais (tabela 6). De uma forma geral, observam-se grandes quantidades de caulinita, especialmente para os manguezais que recebem quantidades mais elevadas de sedimentos provenientes do grupo Barreiras, como o de Sirinhaém (PE), Conceição da Barra (ES) e Espírito Santo (ES). Nesses manguezais, as esmectitas correspondem a pequenas partes da assembléia (no máximo 10%), e a mica segue a mesma tendência. Com exceção do manguezal de São Paulo, há tendência de maior acúmulo relativo de caulinita em superfície. Exemplos dos difratogramas encontram-se nas figuras 27 a 31. Os demais estão no “Anexo” do trabalho.

Tabela 5 - Minerais encontrados na fração silte dos solos dos manguezais ao longo da costa. Um “X” indica a detecção de picos relacionados ao mineral nos difratogramas

Manguezais	Anatasio	Biotita	Caulinita	Feldspato -K	Gibbsita	Goethita	Hematita	Ilmenita	Magnetita	Microclinio	Musovita	Olivina	Plagioclasio	Quartzo	Zircão
	Bragança (PA) 0-30 cm	X	X	X	X	X				X	X		X	X	
Bragança (PA) 60-90 cm	X	X	X	X		X		X	X				X	X	X
Acaraú (CE) 0-30 cm	X	X	X	X		X				X	X	X	X	X	X
Acaraú (CE) 60-90 cm	X	X	X	X				X	X	X	X	X	X	X	
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	X	X	X	X		X		X	X	X	X	X		X	
Sirinhaém (PE) 60-90 cm		X	X	X	X			X	X		X	X		X	
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	X	X	X	X	X				X	X	X		X	X	
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X		X	X	
Santa Cruz (ES) 0-30 cm		X	X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	
Santa Cruz (ES) 60-90 cm		X	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X	
Paraty (RJ) 0-30 cm	X	X	X	X	X	X		X	X		X		X	X	
Paraty (RJ) 60-90 cm	X	X	X	X	X	X			X	X	X		X	X	
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	X	X	X	X		X	X	X		X	X		X	X	
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	X	X	X	X		X		X		X	X		X	X	
Florianópolis (SC) 0-30 cm	X	X	X	X		X	X			X	X	X	X	X	
Florianópolis (SC) 60-90 cm	X	X	X	X		X				X	X		X	X

Figura 23 – Difratoograma da amostra em pó, não orientado, da fração silte (2 a 62 μm) do solo do manguezal de Bragança (PA). Estão identificados os principais picos encontrados na amostra

Figura 24 – Difratoograma da amostra em pó, não orientado, da fração silte (2 a 62 μm) do solo do manguezal de Acaraú (CE). Estão identificados os principais picos encontrados na amostra

Figura 25 – Difratoograma da amostra em pó, não orientado, da fração silte (2 a 62 μm) do solo do manguezal de Conceição da Barra (ES). Estão identificados os principais picos encontrados na amostra

Figura 26 – Difratoograma da amostra em pó, não orientado, da fração silte (2 a 62 μm) do solo do manguezal de Florianópolis (SC). Estão identificados os principais picos encontrados na amostra

Nos demais manguezais, há presença significativa de esmectitas na assembléia mineralógica, resultado condizente com os demais trabalhos realizados nos manguezais da costa brasileira. Há predomínio desse mineral somente na assembléia do manguezal da Ilha de Pai Matos (SP), Florianópolis (SC) e na profundidade de 60-90 cm de Bragança (PA).

Tabela 6 – Semi-quantificação dos principais minerais encontrados na fração argila total (< 2 µm) dos manguezais. Quartzo e goethita não estão incluídos na tabela, pois aparecem apenas como traços

Manguezal	Semi-quantificação na argila total (< 2 µm)			
	Caulinita	Esmectita	Gibbsita	Mica
	%			
Bragança (PA) 0-30 cm	47	42	-	11
Bragança (PA) 60-90 cm	43	45	-	12
Acaraú (CE) 0-30 cm	47	24	-	29
Acaraú (CE) 60-90 cm	45	29		26
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	96	-	1	3
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	94	-	1	5
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	84	10	-	6
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	78	5	2	15
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	93	-	3	4
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	82	10	4	4
Paraty (RJ) 0-30 cm	58	25	3	14
Paraty (RJ) 60-90 cm	55	24	6	15
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	25	65	-	10
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	34	55	3	8
Florianópolis (SC) 0-30 cm	34	46	-	20
Florianópolis (SC) 60-90 cm	33	51	-	16

O outro mineral 2:1 presente nos manguezais, a mica, é encontrada em proporções bastante variáveis, desde 3% até 30% do total de minerais detectados pela DRX. O manguezal onde este mineral mais se expressa é o de Acaraú (CE), fato provavelmente relacionado às áreas que atuam como fonte de sedimentos para este manguezal, como será discutido posteriormente.

Gibbsita, um mineral comum em solos brasileiros, é igualmente encontrado em manguezais. Apenas quantidades pequenas foram verificadas nos manguezais, sem uma clara relação com as profundidades estudadas.

Traços de quartzo também podem ser descritos, com evidências mais claras na difração do plano d_{060} das amostras em pó não orientado (exemplos nas Figuras 32 e 33). Picos pouco intensos no plano d_{100} (na maioria dos casos, não detectados pelo DRX), levando a uma baixa relação d_{100}/d_{101} , indicam possível caráter autigênico do mineral (ESLINGER et al., 1973). Os picos d_{101} são muito próximos do pico d_{003} da ilita, o que dificulta a visualização nas amostras orientadas. No plano d_{060} , picos na região a 0,154 nm, coalescentes com o pico de micas trioctaedrais (0,153 nm), confirmam a presença deste mineral na fração argila.

Figura 27 – Seqüência de difratogramas da argila total da superfície do manguezal de Bragança (PA). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita)

Figura 28 – Seqüência de difratogramas da argila total da superfície do manguezal de Acará (CE). (Es-esmectita; K – caulinita; Mi – illita)

Figura 29 – Seqüência de difratogramas da argila total da superfície do manguezal de Sirinhaém (PE). (K – caulinita; Mi – illita)

Figura 30 – Seqüência de difratogramas da argila total da superfície do manguezal de Santa Cruz (ES). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita; Gb - gibbsita)

Figura 31 – Seqüência de difratogramas da argila total da superfície do manguezal de Paraty (ES). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita; Gb - gibbsita)

2.3.2.2.2 Caulinita

O tratamento com K^+ , seguido de aquecimentos a 350°C e 550°C, demonstra o colapso do pico a 0,72 nm (d_{001}) e 0,36 nm (d_{002}) na maior temperatura, o que confirma a presença da caulinita (DIXON, 1989). Os picos da caulinita no DRX apresentam-se intensos e mais simétricos que os demais minerais, na maioria dos casos. A tabela 7 mostra a largura à meia altura (LMA) do pico d_{001} , calculado para a caulinita da argila total e fina. Quanto menores os valores de LMA, mais cristalinas são as partículas em questão (RESENDE et al., 2005). A análise estatística ANOVA demonstra que há diferença estatística entre os valores LMA da argila total e fina (teste Tukey 5% de prob., $F=32,6542$), fato relacionado à contribuição de partículas melhor cristalizadas na fração argila grossa (0,2-2 μm), mesmo que não existam difratogramas específicos dessa fração no presente trabalho que possam demonstrar essa característica de maneira mais clara.

Tabela 7 - Largura à meia altura do pico d_{001} da caulinita nas frações argila total e fina

Manguezal	Largura à meia altura ($^{\circ}2\theta$)	
	Caulinita (< 2 μm)	Caulinita (< 0,2 μm)
Bragança (PA) 0-30 cm	0,30	0,44
Bragança (PA) 60-90 cm	0,33	0,55
Acaraú (CE) 0-30 cm	0,54	0,76
Acaraú (CE) 60-90 cm	0,43	0,76
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	0,44	0,54
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	0,33	0,66
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	0,37	0,76
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	0,32	0,54
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	0,33	0,44
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	0,43	0,55
Paraty (RJ) 0-30 cm	0,48	0,64
Paraty (RJ) 60-90 cm	0,33	0,76
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	0,61	0,87
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	0,61	0,76
Florianópolis (SC) 0-30 cm	0,58	0,76
Florianópolis (SC) 60-90 cm	0,58	0,76

Em relação às profundidades, não foram verificadas diferenças estatísticas entre a LMA de superfície (0-30 cm) e de sub-superfície (60-90 cm) da fração argila total (teste Tukey $F=0,39503$; $p=0,53978$). Os menores valores, associados à maior cristalinidade das partículas são dos manguezais de Bragança (PA), Sirinhaém (PE) e Conceição da Barra (ES). Já as partículas de menor cristalinidade, são encontradas na superfície do manguezal da Ilha de Pai Matos (SP).

A dimensão média dos cristalitos no plano d_{001} , outro parâmetro importante relacionado à cristalinidade, também foi calculado para a caulinita (tabela 8). Os valores oscilaram entre 23 nm e 55 nm, com média de 40 nm. Esses valores são superiores aos encontrados em alguns trabalhos que abordam solos muito intemperizados e ricos e caulinita ao longo do território brasileiro, inclusive no município de Aracruz (ES), onde se situa o manguezal de Santa Cruz (MELO et al., 2001). Contudo, vale lembrar que os mesmos possuem altas proporções de argila fina (CORRÊA et al., 2008), e que os valores calculados para essa fração nos manguezais deste trabalho, apresentam-se mais próximos desses trabalhos de referência.

Tabela 8 – Dimensão média dos cristaltos no plano d_{001} para caulinita das frações argila total e fina, baseada na equação de Scherrer

Manguezais	Dimensão média dos cristaltos (nm)	
	Caulinita (d_{001})	
	< 2 μm	< 0,2 μm
Bragança (PA) 0-30 cm	55	37
Bragança (PA) 60-90 cm	50	30
Acaraú (CE) 0-30 cm	31	22
Acaraú (CE) 60-90 cm	38	22
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	37	30
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	50	25
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	45	22
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	51	30
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	50	37
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	38	30
Paraty (RJ) 0-30 cm	34	26
Paraty (RJ) 60-90 cm	50	22
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	27	19
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	27	22
Florianópolis (SC) 0-30 cm	28	22
Florianópolis (SC) 60-90 cm	28	22

2.3.2.2.3 Iilita

Picos a 1,0-1,03 nm (d_{001}), 0,49-0,50 nm (d_{002}) e 0,33-0,34 (d_{003}) presentes nos tratamentos com K^+ (reforçados após aquecimentos a 350°C e 550°C (indicando a presença de outros minerais 2:1 expansivos na assembléia), e repetidos nos padrões de Mg^{2+} e $\text{Mg}^{2+} + \text{EG}$, confirmam a presença de um mineral do grupo da mica na fração argila dos solos dos manguezais estudados (FANNING et al., 1989). O manguezal onde este mineral mais se expressa é o de Acaraú (CE).

Para efeitos de nomenclatura, o material identificado a partir dessas características será aqui designado como ilita (GRIM et al., 1937), ilita férrica (DECONINCK et al., 1988) ou interestratificado ilita-esmectita (I/S), uma vez que se encontram na fração argila ou argila fina e apresentam ou não, evidências cristalográficas da presença de Fe na estrutura, o que distingue as ilitas férricas das

ilitas “puras”, cujo Al octaedral é o íon predominante. O termo mica será usado em situações menos específicas.

Nessa fração, observam-se picos relativamente menos largos, com maior intensidade e não coalescentes com os picos produzidos em ângulos 2θ menores, correspondentes aos 2:1 expansivos. Os padrões com Mg^{2+} + EG também não se apresentam com muitas distorções, especialmente em relação ao pico 002, diferentemente do que ocorre com a mica da fração argila fina, fato que será relacionado no item 2.3.2.3.3 com a interestratificação nesses minerais.

Tabela 9 – Largura à meia altura (em $^{\circ}2\theta$) do pico d_{001} da ilita nas frações argila grossa e fina

Manguezais	Largura à meia altura ($^{\circ}2\theta$)	
	Iilita	
	< 2 μm	<0,2 μm
Bragança (PA) 0-30 cm	0,44	0,63
Bragança (PA) 60-90 cm	0,44	0,87
Acaraú (CE) 0-30 cm	0,66	0,75
Acaraú (CE) 60-90 cm	0,53	0,65
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	0,32	-
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	0,54	0,87
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	0,54	0,65
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	0,44	0,76
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	0,55	-
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	-	0,76
Paraty (RJ) 0-30 cm	0,54	0,89
Paraty (RJ) 60-90 cm	0,33	0,71
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	0,43	0,65
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	0,35	0,86
Florianópolis (SC) 0-30 cm	0,48	0,92
Florianópolis (SC) 60-90 cm	0,48	0,92

O cálculo da dimensão média dos cristalitos (tabela 10) que compõem cristais de mica indica valores que oscilam entre 25 e 45 nm, com média de 37 nm. A LMA calculada para esse mineral (tabela 9) apresenta valores oscilando entre 0,32 e 0,66 $^{\circ}2\theta$, com media de 0,44 $^{\circ}2\theta$. O maior valor foi observado na superfície do manguezal de Acaraú (CE), indicando menor cristalinidade, e o menor na sub-superfície do manguezal

da Ilha de Pai Matos (SP). A análise estatística ANOVA demonstra que há diferenças estatísticas entre a LMA da argila total e fina (teste Tukey 5% de prob., $F = 66,26856$), fato provavelmente associado a origens diferenciadas.

Tabela 10 – Dimensão média dos cristaltos no plano d_{001} para illita das frações argila total e fina, baseada na equação de Scherrer

Manguezais	Dimensão média dos cristaltos (nm)	
	Illita (d_{001})	
	< 2 μm	< 0,2 μm
Bragança (PA) 0-30 cm	38	27
Bragança (PA) 60-90 cm	38	19
Acaraú (CE) 0-30 cm	25	22
Acaraú (CE) 60-90 cm	31	26
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	52	-
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	31	19
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	31	26
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	38	22
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	30	-
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	-	22
Paraty (RJ) 0-30 cm	31	19
Paraty (RJ) 60-90 cm	50	23
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	39	26
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	48	19
Florianópolis (SC) 0-30 cm	35	18
Florianópolis (SC) 60-90 cm	35	18

Difratogramas das amostras em pó não orientado (exemplos nas figuras 32 e 33) demonstram que as micas da argila total possuem caráter trioctaédrico, devido à difração a 0,153 nm no plano d_{060} (MOORE; REYNOLDS, 1997). Algumas amostras também apresentam picos a 0,150 nm, das micas dioctaédricas, o que sugere a existência simultânea de minerais do mesmo grupo, com características diferenciadas. As amostras da Ilha de Pai Matos (SP) e Florianópolis apresentaram somente picos de micas dioctaédricas.

A relação entre as intensidades dos picos 001 e 002 da mica (tabela 11), um indicativo da presença de Fe na estrutura desses minerais (BROWN; BRINDLEY, 1980; DECONINCK et al., 1988), foi alta em todas as profundidades de todos os manguezais

estudados. Segundo Huggett et al. (2001), valores superiores a 2,0 denotam predominância de Fe nesses minerais. A variação nos valores foi de 2,40, para a profundidade 60-90 cm de Sirinhaém (PE), a 26,00 para a superfície do manguezal de Acaraú (CE).

Figura 32 – Difratomogramas da argila total em pó, não orientada, da amostra do manguezal de Acaraú (CE). Os picos a 0,153 nm são referentes às micas trioctaedrais, coalescentes com os do quartzo. Os picos a 0,149 nm correspondem a esmectitas dioctaedrais e caulinita

Figura 33 – Difratomogramas da argila total em pó, não orientada, da amostra do manguezal de Paraty (RJ). Os picos a 0,153 nm são referentes às micas trioctaedrais, coalescentes com os do quartzo (0,154 nm). A presença de picos a 0,150 nm sugere a existência de micas dioctaedrais na amostra. Os picos a 0,149 nm correspondem a esmectitas dioctaedrais e caulinita

As características cristalográficas apontam para a presença de ilitas enriquecidas em Fe nessa fração. Entretanto, como não há análises químicas específicas para esse mineral, que possibilitariam o cálculo das fórmulas químicas de cada mineral, não há possibilidade de se confirmar a presença de glauconita ou mica glauconítica na assembléia, mineral que supostamente pode estar presente na assembléia dos solos desse ambiente (PRADA-GAMERO et al., 2004; FANNING et al., 2009), até porque a presença do pico d_{060} a 0,153 nm não corresponde à glauconita “pura”, cujo pico se daria a 0,151 nm nesse plano cristalográfico (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Tabela 11 – Relação entre as intensidades dos picos 001 e 002 da ilita na fração argila total. Valores superiores a 2,0 indicam predominância de Fe na estrutura do mineral

Manguezal	Argila Total (< 2 μ m)	
	I(001)/I(002)	Teor de Fe na mica
Bragança (PA) 0-30 cm	5,00	Alto
Bragança (PA) 60-90 cm	8,25	Alto
Acaraú (CE) 0-30 cm	26,00	Alto
Acaraú (CE) 60-90 cm	16,33	Alto
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	2,40	Alto
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	5,00	Alto
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	4,60	Alto
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	5,50	Alto
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	4,50	Alto
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	8,50	Alto
Paraty (RJ) 0-30 cm	4,00	Alto
Paraty (RJ) 60-90 cm	7,00	Alto
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	12,00	Alto
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	2,86	Alto
Florianópolis (SC) 0-30 cm	4,30	Alto
Florianópolis (SC) 60-90 cm	6,12	Alto

O índice I_r (SRODÓN; EBERL, 1984), útil para a verificação de interestratificação com minerais expansivos não foi usado para a argila total, devido à presença de picos de quartzo nas amostras em pó não orientado (0,154 nm). Embora o pico 100 desse mineral esteja presente somente em algumas amostras, é necessário lembrar que quartzo autigênico, possivelmente presente nessa fração, tende a apresentar baixa

relação entre os planos d_{100} e d_{101} , o que reforça o pico 003 da mica a 0,33-0,34 nm e impede a correta utilização do índice (MOORE; REYNOLDS, 1997).

2.3.2.2.4 Esmectita

A presença de picos a 1,2-1,3 nm no tratamento com K^+ , seguido de colapso (parcial) após aquecimento a 350°C e 550°C, com expansão no tratamento com Mg^{2+} (1,45-1,6 nm) e nos tratamentos com $Mg^{2+} + EG$ (1,6-1,8 nm), confirma a existência de esmectitas na maior parte das amostras.

A seqüência de tratamentos térmicos nas amostras saturadas com K^+ apresenta fortes evidências de materiais na entrecamada, devido ao colapso apenas parcial do pico de 1,2-1,3 nm em direção a 1,0 nm após os sucessivos aquecimentos, produzindo picos assimétricos e com flancos direcionados a ângulos 2θ mais baixos. Esse comportamento é mais evidente na argila fina e será discutido com mais detalhes no item correspondente.

Os picos assimétricos e largos à meia altura são um indicativo de que esse mineral concentra-se na argila fina ($<0,2 \mu m$) e, portanto, os tratamentos que permitem uma caracterização mais detalhada foram realizados somente para essa fração.

2.3.2.2.5 Haloisita

Testes realizados com dimetil-formamida (CHURCHMAN et al., 1984) foram realizados para a verificação da presença de haloisita nesses solos. A aparição de picos a 1,04 nm, em função da re-hidratação da entrecamada do mineral (JOUSSEIN et al., 2007) confirmaria a presença desse mineral. Todavia, em nenhuma amostra esse comportamento foi observado, o que descarta a presença desse mineral em quantidades significativas nas assembléias dos solos analisados.

Contudo, imagens obtidas em diversos manguezais por MET (item 2.3.4) confirmam a presença de um mineral de formato alongado (“lath” ou “needle”) e dimensões superiores a $0,2 \mu m$, que pode tratar-se de haloisita (SUDO et al., 1981; JOUSSEIN et al., 2007). Cristais com essa morfologia já foram observados através da

mesma técnica em manguezais do estado de São Paulo (Souza-Júnior et al. 2008), indicando a presença do mineral como traço na assembléia.

2.3.2.2.6 Gibbsita e outros minerais

Na argila total e fina há quantidades pequenas de gibbsita em alguns manguezais, evidenciadas por picos de baixa intensidade. A presença desse mineral é confirmada pelo pico a 0,48-0,49 nm nas amostras saturadas com K^+ , que se mantém nos tratamentos com Mg^{2+} e após solvatação, mas que se colapsa a 350°C. As condições ambientais dos solos de manguezais (pH entre 6 e 7 e salinidade elevada) (PRADA-GAMERO et al., 2004; FERREIRA et al., 2007a) não favorecem a formação e estabilidade desse mineral (HUANG et al., 2002;), o que demonstra a origem totalmente relacionada à herança pelas áreas adjacentes. Também não existe um padrão claro de distribuição em relação às profundidades, sendo que as proporções que este mineral ocupa podem ser relativamente maiores em profundidade.

A fração argila total possui indicativos da presença de quartzo, de possível origem autigênica, devido a picos 100 pouco intensos em relação aos picos 101, que se localizam muito próximos ao pico 003 das micas. Amostras em pó não orientado também confirmam a presença desses minerais na fração argila total, através de picos a 0,154 nm, às vezes coincidentes com os picos a 0,153 nm de micas trioctaédricas (figuras 32 e 33). O quartzo não foi detectado na argila fina, fato que deve estar associado à sua alta solubilidade nessa fração.

Alguns picos de óxidos de Fe são também observados, especialmente na análise da argila total. Embora com baixa intensidade, esses picos (0,42 nm) colapsam após o tratamento com K^+ 350°C, confirmando a presença de goethita, especialmente na superfície dos manguezais de Sirinhaém. Como as amostras foram desferrificadas, é possível que estes minerais sejam artefatos criados após a adição de H_2O_2 nas amostras (ver item 2.2.4.1).

2.3.2.3 Argila fina

2.3.2.3.1 Composição e distribuição

Os difratogramas produzidos para as amostras de argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) se assemelham aos da argila total em relação aos minerais identificados. Contudo, as características cristalográficas e as distribuições são diferenciadas, além de evidências da presença de algum material na entrecamada das esmectitas e de interestratificação nas micas. Não foi detectada a presença de quartzo nessa fração. A distribuição relativa, baseada na semi-quantificação calculada pela intensidade de cada pico primário, se encontra na tabela 12. As figuras 34 a 38 apresentam exemplos de difratogramas relativos a essa fração. Os demais difratogramas estão no “Anexo” do trabalho.

Tabela 12 – Semi-quantificação dos principais minerais encontrados na fração argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) dos manguezais

Manguezal	Semi-quantificação na argila fina, ($< 0,2 \mu\text{m}$)			
	Caulinita	Esmectita	Gibbsita	Mica
	%			
Bragança (PA) 0-30 cm	32	64	-	4
Bragança (PA) 60-90 cm	38	52	-	10
Acaraú (CE) 0-30 cm	49	46	-	5
Acaraú (CE) 60-90 cm	58	38	-	4
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	93	-	3	4
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	90	4	-	6
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	32	65	-	3
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	76	20	-	5
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	91	6	3	-
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	84	9	5	3
Paraty (RJ) 0-30 cm	50	41	-	9
Paraty (RJ) 60-90 cm	36	57	-	7
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	26	69	-	5
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	35	57	-	8
Florianópolis (SC) 0-30 cm	32	54	-	13
Florianópolis (SC) 60-90 cm	34	57	-	9

Figura 34 – Seqüência de difratogramas da argila fina da superfície (0-30 cm) do manguezal de Bragança (PA). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita)

Figura 35 – Seqüência de difratogramas da argila fina da superfície do manguezal de Acaráú. (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita)

Figura 36 – Seqüência de difratogramas da argila fina da superfície do manguezal de Sirinhaém (PE). (K – caulinita; Mi – ilita; Gb - gibbsita)

Figura 37 – Seqüência de difratogramas da argila fina da superfície do manguezal de Santa Cruz (ES). (Es- esmectita; K – caulinita; Mi – ilita; Gb - gibbsita)

2.3.2.3.2 Caulinita

A seqüência de tratamentos com K^+ na fração argila fina também confirmou a presença de caulinita, após o colapso dos picos a 0,72 nm (d_{001}) e 0,36 nm (d_{002}) no tratamento K^+ 550°C. Os tratamentos com Mg^{2+} e $Mg^{2+} + EG$ também demonstram a manutenção desses picos e de suas características, em todas as amostras.

Os picos também são relativamente intensos e simétricos, bem diferenciados dos demais minerais encontrados nessa fração, com cristalinidades menores. Contudo, a LMA calculada para essa fração (tabela 7) indica diferenças importantes na morfologia da caulinita em comparação à da argila total, o que sugere a que as caulinitas da fração argila grossa (2 - 0,2 μm) são mais cristalinas, fato que não surpreende. As imagens de MET confirmam essa característica (item 2.3.4).

A LMA variou entre 0,44 e 0,87 $^{\circ}2\theta$, com média de 0,78 $^{\circ}2\theta$, um valor estatisticamente diferente da fração argila total, e que se correlaciona com a menor cristalinidade dessas partículas (tabela 8). Entre superfície e sub-superfície, não foram verificadas diferenças estatísticas para esse parâmetro. A dimensão média do cristalito no plano d_{001} variou entre 19 e 37 nm, com média de 26 nm.

2.3.2.3.3 Ilita

As micas presentes nessa fração mostram-se bem diferenciadas em relação às da argila total, pela dimensão média dos cristalitos, formato dos picos, LMA e algumas deformações após solvatação com etilenoglicol. A presença de picos a 1,00-1,07 nm (d_{001}), 0,50 a 0,53 nm (d_{002}) e 0,33 nm (d_{003}), reforçados (mais intensos) devido à presença de minerais 2:1 expansivos após os tratamentos K^+ 350°C e K^+ 550°C, e mantidos após os tratamentos Mg^{2+} , confirmam a presença desse mineral. Após solvatação com etilenoglicol, observa-se certa expansão dos picos 002 em diversas amostras, um importante indicativo de algum grau de interestratificação com material expansivo (EBERL; SRODÓN, 1984).

Os picos d_{001} são bastante assimétricos e coalescentes com os picos das esmectitas no tratamento com Mg^{2+} , com flanco esquerdo voltado a esses picos, além

de apresentarem baixa intensidade e LMA elevadas (variação de 0,63 a 0,92 $^{\circ}2\theta$; média de 0,68 $^{\circ}2\theta$), estatisticamente diferentes dos valores de argila total, indicando baixa cristalinidade (tabela 9). As dimensões médias dos cristalitos (tabela 10), cuja variação foi de 18 a 27 nm, com média de 22 nm, também são inferiores nessa fração em relação à argila total, outro importante indicativo de características cristalográficas diferenciadas em relação às micas presentes na fração argila grossa. Os difratogramas de argila em pó não orientado, sugerem a existência de micas dioctaédricas, através da identificação de picos a 0,150-0,151 nm no plano d_{060} em todas as amostras que contêm mica (exemplos nas figuras 39 e 40).

A relação entre as intensidades dos picos 001 e 002 apresentou-se diferente para as amostras dessa fração (tabela 13), quando comparadas à argila total. Além de valores menores, os manguezais de Acaraú (CE), Florianópolis (SC), e a superfície dos manguezais de Bragança (PA), Conceição da Barra (ES) e Ilha de Pai Matos (SP), demonstram valores inferiores a 2, sugerindo menor contribuição do Fe na estrutura do mineral. Apesar de não conclusivas em relação à composição química do mineral, essa informação indica uma tendência bastante diferenciada das ilitas presentes nessa fração quando comparada àquelas presentes em frações mais grossas da argila, apontando para a presença de ilitas “puras” (ricas em Al nos octaedros) e férricas.

Há também, possibilidade de interestratificação irregular entre ilita e esmectita, o que pode ser verificado pelos tratamentos usados nesse trabalho. Segundo o princípio de Mehring, picos intermediários entre os picos padrões dos minerais que compõem o interestratificado não-ordenado, surgiriam no difratograma após tratamentos específicos, como a solvatação com etilenoglicol. Esse método é o mais usual na identificação e caracterização de interestratificados (SAWHNEY, 1989).

Apesar da dificuldade de visualização dos picos intermediários entre os picos 001 das espécies puras, Srodón e Eberl (1984) apresentam outras possibilidades de interpretação dos difratogramas que possuem interestratificados do tipo ilita/esmectita (I/S). A mistura de ilitas “puras” com I/S nem sempre produz padrões de difração que permitam a interpretação clássica. Por esse motivo, os autores relatam que a evidência do processo de interestratificação pode ocorrer a partir da observação de três variáveis nas amostras solvatadas: assimetrias e ombros no pico 001; deslocamentos do pico

001 a altos ângulos 2θ e do pico 002 na direção de ângulos 2θ mais baixos; e os valores maiores que 1,0 para o índice I_r , devido à expansão no padrão com EG. Todas as amostras que contêm micas na argila fina possuem algum desses comportamentos após solvatação.

Tabela 13 - Relação entre as intensidades I001 e I002 da illita na fração argila total. Valores superiores a 2,0 indicam predominância de Fe na estrutura do mineral

Manguezal	Argila Fina (<0,2 μm)	
	I(001)/I(002)	Teor de Fe na mica
Bragança (PA) 0-30 cm	0,90	Baixo
Bragança (PA) 60-90 cm	4,33	Alto
Acaraú (CE) 0-30 cm	1,75	Baixo
Acaraú (CE) 60-90 cm	1,25	Baixo
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	-	-
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	3,00	Alto
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	0,70	Baixo
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	-	-
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	-	-
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	-	-
Paraty (RJ) 0-30 cm	2,50	Alto
Paraty (RJ) 60-90 cm	3,25	Alto
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	1,58	Baixo
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	4,00	Alto
Florianópolis (SC) 0-30 cm	0,82	Baixo
Florianópolis (SC) 60-90 cm	1,36	Baixo

Segundo Srodón e Eberl (1984), a relação entre a divisão dos picos 001 e 003 do tratamento com Mg^{2+} , e a divisão dos picos 001 e 003 do tratamento $\text{Mg}^{2+} + \text{EG}$ (índice I_r), é um indicativo da presença de materiais expansivos intercalados com micas, a partir de valores maiores que 1,0. Esse índice foi utilizado para as micas presentes na argila fina dos manguezais estudados, e confirmou a presença desses materiais, pois todos os valores encontrados foram superiores a 1,0 (tabela 14).

Figura 39 - Difratoograma da amostra em pó, não orientada, de argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Bragança (PA). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,1492 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e mica dioctaedral (0,150 nm), no plano de difração d_{060}

Figura 40 - Difratoograma da amostra em pó, não orientada, de argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Bragança (PA). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,1492 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e mica dioctaedral (0,150 nm), no plano de difração d_{060}

Tabela 14 – Índice I_r , baseado nas intensidades dos picos 001 e 003 das amostras saturadas com Mg^{2+} e solvatadas com etilenoglicol, calculado para a illita presente na fração argila fina. Valores superiores a 1,0 indicam a intercalação com material expansivo

Manguezal	Illita (argila fina <0,2 μm)	
	I_r	Presença de material expansivo
Bragança (PA) 0-30 cm	2,30	Sim
Bragança (PA) 60-90 cm	3,86	Sim
Acaraú (CE) 0-30 cm	1,69	Sim
Acaraú (CE) 60-90 cm	1,36	Sim
Sirinhaém (PE) 0-30 cm	-	-
Sirinhaém (PE) 60-90 cm	3,60	Sim
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	3,82	Sim
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	3,95	Sim
Santa Cruz (ES) 0-30 cm	-	-
Santa Cruz (ES) 60-90 cm	-	-
Paraty (RJ) 0-30 cm	1,41	Sim
Paraty (RJ) 60-90 cm	1,63	
Ilha de Pai Matos (SP) 0-30 cm	1,44	Sim
Ilha de Pai Matos (SP) 60-90 cm	1,47	Sim
Florianópolis (SC) 0-30 cm	1,84	Sim
Florianópolis (SC) 60-90 cm	1,32	Sim

A posição dos picos nas amostras solvatadas permite ainda a realização de estimativas acerca do grau de intercalação com esmectitas (SRÓDON, 1984), já que maiores quantidades desse mineral causam maior expansibilidade nas amostras solvatadas. Os deslocamentos para todas as amostras são de aproximadamente 0,7-1,0 $^{\circ}2\theta$ em direção a ângulos 2θ menores, o que leva a estimativas entre 5-15% de intercalação de esmectitas nas illitas.

Portanto, pode-se afirmar que as micas da fração argila fina se tratam de illitas “puras” e “féricas”, com grau relativamente baixo de mistura com interestratificados irregulares do tipo illita-esmectita, sendo este último componente presente em proporções baixas (5-15%) na estrutura.

2.3.2.3.4 Esmectita

A análise dos picos referentes às esmectitas na fração argila fina expõe informações importantes sobre a composição desses minerais. O comportamento descrito no item anterior em relação às amostras saturadas com K^+ é mais evidente, e sugere a existência de material na entrecamada dos minerais, que dificulta o colapso das estruturas a altas temperaturas e proporciona assimetrias na direção de baixos ângulos 2θ .

Esse comportamento é diagnóstico para os minerais com hidróxi entrecamada (BARNISHELL; BRETSCHKE, 1989; MEUNIER, 2007; AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). Entretanto, expansões significativas (1,7 a 1,8 nm) em todas as amostras após a solvatação com etilenoglicol apontam para a presença de minerais de um filossilicato 2:1 com carga na camada octaedral reduzida, tratando-se provavelmente de esmectita. A combinação dessas características é uma evidência direta da intercalação entre esmectitas com um mineral 2:1 HE (MEUNIER, 2007), um tipo de interestratificação já verificado em solos de regiões temperadas (APRIL, 2004).

Tratamento com citrato de sódio $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, seguido de aquecimento a 100°C por 3 horas, foi usado na tentativa de retirar esse material da entrecamada (TAMURA, 1958; WADA; KAKUTO, 1983), o que resultaria no colapso do pico a 1,00 nm após aquecimento a 110°C . Em nenhuma amostra analisada, este colapso foi completo, apesar da diminuição de intensidade nos picos correspondentes (Figura 41). Isso demonstra que o grau de intercalação é suficientemente forte para não ser alterado por este tratamento, especificamente. É provável que um tratamento por mais horas seja efetivo nesse sentido, ou que as lâminas não sejam compostas por hidróxidos de Al, e sim de Mg (Mg(OH)_2), o que pode tornar a extração pelo citrato menos eficiente (RIGGHI et al., 1993).

Figura 41 - Exemplos de difratogramas de argila fina (<0,2 µm) submetida ao tratamento com citrato de sódio, a 100°C. A ausência do colapso do pico a 1,2-1,3 nm é indica duas possibilidades: ausência de polímeros de hidróxido de Al, com a presença de lâminas de hidróxido de Mg (Rigghi et al., 1993) na entrecamada nas esmectitas; ou ineficiência do tratamento para eliminar esse material (tempo insuficiente)

Figura 42 - Difratoograma da amostra orientada de argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Bragança (PA), submetida ao teste de saturação com Li. A expansão da entrecamada no tratamento com Glicerol indica a presença de cargas de origem predominantemente tetraedral para as esmectitas

Figura 43 - Difratoograma da amostra orientada de argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Conceição da Barra (ES), submetida ao teste de saturação com Li. A não-expansão da entrecamada no tratamento com Glicerol indica a presença de cargas de origem predominantemente octaetraedral para as esmectitas

O teste de saturação com Li ou de Greene-Kelly (1953) mostra um comportamento variável com relação à origem das cargas nas esmectitas (exemplos nas Figuras 42 e 43). As amostras de Bragança (PA) e Acaraú (CE) possuem esmectitas com carga predominantemente tetraedrais nas duas profundidades analisadas, enquanto em outros manguezais, houve variações em profundidade, sem um padrão específico de comportamento (tabela 15). No manguezal de Conceição da Barra (ES), a não-expansão após o tratamento com Li seguido de solvatação com glicerol e aquecimento a 270°C indica a existência de esmectitas com carga de origem octaedral.

Tabela 15 – Resultado do teste de saturação com Li para argila fina das amostras que contêm esmectitas em quantidades significativas

Manguezal	Expansão após tratamento	Natureza das cargas
Bragança (PA) 0-30 cm	Sim	Tetraedral
Bragança (PA) 60-90 cm	Sim	Tetraedral
Acaraú (CE) 0-30 cm	Sim	Tetraedral
Acaraú (CE) 60-90 cm	Sim	Tetraedral
Conceição da Barra (ES) 0-30 cm	Não	Octaedral
Conceição da Barra (ES) 60-90 cm	Não	Octaedral
Paraty (RJ) 0-30 cm	Não	Octaedral
Paraty (RJ) 60-90 cm	Sim	Tetraedral
Ilha do Cardoso (SP) 0-30 cm	Sim (pouco)	Tetraedral
Ilha do Cardoso (SP) 60-90 cm	Não	Octaedral
Florianópolis (SC) 0-30 cm	Sim (pouco)	Tetraedral
Florianópolis (SC) 60-90 cm	Não	Octaedral

Porém, algum cuidado na interpretação deve ser levado em conta. Moore e Reynolds (1997) alertam para possíveis distorções dos resultados para o teste de Greene-Kelly na presença de interestratificados e hidróxi entrecamadas, dois componentes potencialmente presentes na assembléia destes manguezais.

Amostras de argila fina em pó não orientado demonstram a existência de picos a 0,149 nm no plano d_{060} , o que confirma o caráter dioctaédrico destes minerais (exemplos nas Figuras 39 e 40) (MOORE; REYNOLDS, 1997; REID-SOUKUP; ULERY, 2002). Os picos são muito próximos ao da caulinita (0,1492 nm). Apenas a amostra em

profundidade de 60-90 cm de Conceição da Barra (ES) apresenta um pico a 0,153 nm, muito próximo ao das esmectitas trioctaédricas, embora também possa corresponder ao de micas trioctaédricas, comuns nos difratogramas em pó não orientado da argila total.

2.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier apresentaram padrões muito semelhantes para todas as profundidades de todos os manguezais. Picos na região de 916 cm^{-1} (ligações Al_2OH), 3620 cm^{-1} (ligações entre OH^- tetraedrais) 3650 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} (ligações entre OH^- octaedrais) são considerados diagnósticos para caulinita (RUSSEL, 1987; RUSSEL; FRASER, 1996) e, portanto, estão presentes em todas as amostras (Figura 44).

Para as esmectitas, os mesmos picos de 915 cm^{-1} e 3620 cm^{-1} também podem ser usados para identificação de espécies dioctaedrais, por se tratarem de ligações comuns no octaedro (MADEJOVÀ, 2003). Nas amostras que possuem esmectitas, foram verificados dois picos muito tênues, nas regiões de 780 cm^{-1} a 820 cm^{-1} (deformação das ligações $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{OH}$) e 3560 cm^{-1} (estiramento das ligações $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$) (FROST; KLOPPROGGE, 2000), sendo que as bandas a 798 cm^{-1} e 3560 cm^{-1} também foram identificadas nas amostras de Sirinhaém (PE) e na superfície do manguezal de Santa Cruz (ES), que segundo o DRX, não apresentam esmectitas em sua composição.

Figura 44 – Espectros de infravermelho para todas as amostras. Bragança (BRA), Acaraú (CE), Sirinhaém (PE), Conceição da Barra (CB), Santa Cruz (ES), Paraty (PAR), Ilha de Pai Matos (SP) e Florianópolis (SC)

Este fato indica que o Fe não deve estar ligado somente na estrutura dos minerais do grupo das esmectitas, como argumentam Souza Júnior et al. (2010). O padrão dos difratogramas indica, por exemplo, a presença de micas com teores elevados de Fe em todas as amostras de argila total, como já comentado no item 2.3.2.3.3 Ballan et al. (2007) relacionam, por exemplo, o pico na região de 3560-3590 cm^{-1} às ligações $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ presentes em caulinitas neoformadas em solos da região amazônica, resultados de substituição isomórfica. Isso demonstra que certos cuidados na interpretação dos espectros devem ser tomados, uma vez que as ligações detectadas podem ocorrer nos diversos minerais encontrados na assembléia.

Picos de gibbsita foram também identificados em algumas amostras cujo DRX indicou a presença desse mineral. As bandas próximas a 3373 cm^{-1} , 3391 cm^{-1} , 3454 cm^{-1} e 3527 cm^{-1} (RUSSEL, 1987; RUSSEL; FRASER, 1996; BELZUNCE-SEGARRA et al., 2002) são típicas do referido mineral. Essas informações complementam as informações obtidas no DRX.

2.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

2.3.4.1 Argila Total

As imagens de MET confirmam a presença de caulinitas hexagonais, subeuhedrais na fração argila grossa em diversas amostras. Nas amostras de Bragança (PA) (Figura 45), Sirinhaém (PE) (Figura 49) e Aracruz (ES) (Figura 47), observam-se partículas de maior cristalinidade, com cristais hexagonais menos arredondados e mais euhedrais quando comparados aos manguezais circunvizinhos pelo embasamento cristalino. Cristais alongados em direção aos eixos cristalográficos *a* e *b* também são freqüentemente observados. Esse resultado é condizente com os difratogramas, que reproduzem as mesmas características para a caulinita.

Cristais de mica também são visíveis em todos os manguezais (Figura 46), com hábitos placóides típico, espessuras reduzidas e maiores dimensões nos eixos *a* e *b*, com bordas não definidas. Alguns cristais apresentam formatos sub-hexagonais, o que é relativamente comum para minerais desse grupo, com semelhanças à “hidrobiotita”,

formada a partir da alteração direta da biotita diagenética (SUDO et al., 1981). Cristais menores, de esmectitas e caulinitas, concentrados na fração argila fina, também são comuns em todos os manguezais.

Um tipo de cristal observado em todas as amostras analisadas apresenta características especiais. Trata-se de um mineral com cristal alongado em relação ao eixo *a* ou *b* (hábito do tipo “lath” ou “needle”), e extremidades arredondadas ou pontiagudas, de tamanho superior a 0,2 μm , semelhante a alguns cristais de hábito tubular (Figura 48). Essa morfologia é típica de cristais de haloisita (SUDO et al., 1981; ADAMO et al., 2001). Entretanto, cristais de minerais do grupo das micas, especificamente celadonita e sericita, também podem apresentar morfologia similar (SUDO et al., 1981), o que não permite a confirmação de haloisita na assembléia dos manguezais. Com os dados produzidos no presente trabalho, não há possibilidade de confirmar a identidade deste mineral.

Figura 45 – Imagem de MET da amostra de Bragança 0-30 cm. (A) Cristais de caulinita hexagonais; (B) Cristal de caulinita alongado e sub-euhedral; (C) Cristais amontoados de esmectitas da argila fina; (D) Cristal de mica, com hábito placóide e com bordas pouco definidas

Figura 46 – Imagens de MET do manguezal de Acaraú 0-30 cm. À esquerda: (A) Cristais de caulinita; (B) Conjunto de cristais placóides sobrepostos de mica; (C) Conjunto de cristais de esmectitas e caulinitas na argila fina. À direita: (A) Cristais de caulinita hexagonais sub-arredondados; (B) Cristais placóides de mica; (C) Mineral com cristal alongado (haloisita ou algum tipo de mica); (D) Aglomerado de cristais de esmectitas

Figura 47 – Imagem de MET da amostra de Santa Cruz 60-90 cm. Há presença significativa de cristais hexagonais e sub-arredondados de caulinita nas frações argila grossa e fina; e um mineral de cristal alongado no centro superior esquerdo da imagem, tratando-se de haloisita ou algum tipo de mica

Figura 48 – Imagens de MET da amostra de Paraty 0-30 cm. À esquerda: (A) Cristais com hábito placóide de micas; (B) Cristais de caulinita sub-euhedrais de baixa cristalinidade; (C) Mineral com cristal alongado, tratando-se provavelmente de haloisita ou algum tipo de mica; (D) Aglomerado de cristais de esmectitas da argila fina

Figura 49 – Imagem de MET da amostra da amostra de argila total de Sirinhaém (0-30 cm). (A) Cristais subeuhedrais e, com arestas arredondadas, de caulinita. (B) Cristal alongado, provavelmente de haloisita ou algum tipo de mica

2.3.4.2 Argila Fina

Amostras submetidas à MET confirmam a presença dos minerais detectados pelas demais técnicas usadas nesse trabalho. Observa-se para a argila fina, a predominância de caulinitas com hábito hexagonal, com arestas arredonadas e subarredondadas e alguns cristais mais alongados na direção dos eixos *a* e *b* (Figuras 50 e 51). Cristais de esmectitas de baixa cristalinidade, e de mica, também são observados nessa fração (Figura 52).

Figura 50 – Imagem de MET da amostra de argila fina de Acaraú (60-90 cm). (A) Cristais de caulinita hexagonais, subarredondados; (B) Cristais de caulinita hexágonas, alongados nas direções dos eixos *a* e *b*; (C) Cristais de esmectitas; (D) Aglomerado de cristais de esmectitas e illita

Figura 51 – Imagem de MET da amostra de Sirinhaém 0-30 cm, apresentando diversos cristais de caulinita, subeuhedrais e alongados, confirmando a abundância do mineral na fração argila fina

Figura 52 – (1) Amostra de argila fina de Acaraú: (A) Cristais hexagonais sub-arredondados de caulinita; (B) Cristais de esmectita; (C) Cristal de ilita. (2) Cristal arredondado de caulinita na argila fina do manguezal de Florianópolis (60-90 cm). (3) Cristal de ilita na argila fina do manguezal de Paraty (60-90 cm). (4) Cristal sub-arredondado de caulinita (A) e de ilitas (B) na fração argila fina do manguezal de Florianópolis (0-30 cm)

2.4 Discussões

2.4.1 Caracterização físico-química

Os valores de Eh e pH seguem tendências observadas nos manguezais de São Paulo (FERREIRA et al., 2007a), expressando bem a atuação dos processos de redução em profundidade, com tendência geral para diminuição do Eh (aumento do potencial redox) e leve aumento do pH, próximo à neutralidade. O aumento do Eh na profundidade 60-90 cm do manguezal de Paraty pode ser associado à presença de raízes enterradas nessa profundidade, que provavelmente levam ao estabelecimento de um horizonte H.

Os dados de química do complexo de troca confirmam tendências também observadas em manguezais do estado de São Paulo (ROSSI; MATOS, 2002; PRADA-GAMERO et al., 2004). A maioria dos manguezais apresentou teores elevados de silte e argila, fato associado ao posicionamento dos manguezais em áreas estuarinas. Estas se constituem como planícies de maré associadas à desembocadura de rios, com condições propícias para a sedimentação de partículas mais finas, da fração silte e argila, devido à diminuição da energia das ondas (ASSALAY et al., 1998; SUGUIO, 2003). Rossi e Matos (2002) e Souza Júnior et al. (2007) encontraram valores similares para os manguezais do estado de São Paulo, com diferenças igualmente relacionadas à posição ocupada pelos manguezais na paisagem.

Teores mais elevados de areia nos manguezais de Acaraú (CE), Sirinhaém (PE) e Ilha de Pai Matos (SP), devem-se às suas posições mais próximas à linha de costa, o que favorece a ação erosiva das ondas (mais efetiva contra as partículas mais finas) e a deposição de partículas mais grossas, da fração areia. Contudo, o manguezal da Ilha de Pai Matos (SP) é mais protegido que os outros dois. Sua constituição mais arenosa deve estar relacionada à atuação de correntes de deriva na região, que erodem parte dos sedimentos finos depositados pelos rios da região estuarina citada.

Altos valores de CTC, $H^+ + AL^{3+}$ e SB predominam em todos os manguezais, sendo os maiores valores associados aos manguezais com menores teores de areia.

Esses valores elevados, especialmente de Na^+ e Mg^{2+} , são resultado da influência da água do mar, que se mistura à água doce e adentra os manguezais através das marés.

Os manguezais de Santa Cruz (ES), Paraty (RJ) e Florianópolis (SC) apresentam altos valores de Na^+ o que pode estar relacionado com a posição desses manguezais em relação à linha de costa. Embora protegidos da energia das ondas, há maior influência direta das águas marinhas, ricas em Na^+ e Mg^{2+} , o que pode explicar o acúmulo desses elementos no complexo de troca dos solos desses manguezais. As figuras 9, 13, e 16 mostram a geomorfologia dessas áreas e seus respectivos pontos de coleta, mais sujeitos à influência da água do mar.

Há uma relação positiva entre os teores de argila e os valores de CTC (figura 22). Este fato demonstra, obviamente, a importância das frações mais finas na fertilidade dos solos de manguezais. Todavia esse fato não pode ser associado somente à presença de filossilicatos 2:1, que possuem maior CTC. O manguezal de Acaraú, por exemplo, rico em esmectitas e illita, possui soma de bases e CTC menores do que o manguezal de Santa Cruz (ES), onde há abundância de caulinita, filossilicato com baixa CTC permanente. Não foi observada nenhuma correlação entre a quantidade de filossilicatos 2:1 nas assembléias e os valores de CTC.

Esse fato demonstra que há maior importância da matéria orgânica para a capacidade de retenção de nutrientes nos solos de manguezais, uma vez que em certos manguezais, a fração sólida inorgânica não é constituída, majoritariamente, por argilominerais com alta capacidade de troca.

2.4.2 Origem dos minerais

A assembléia mineralógica dos manguezais brasileiros é bem diversificada em relação aos filossilicatos e apresenta diferenças entre a argila total (que inclui a grossa) e fina. Os resultados obtidos permitem a elaboração de hipóteses bastante diversificadas a respeito da gênese dos argilominerais nesse ambiente.

O estudo da fração silte por DRX permitiu a identificação de uma assembléia com o mesmo padrão ao longo da costa. A alta relação d_{100}/d_{101} para os picos de quartzo é um bom indicativo para confirmar o caráter alóctone e diagenético deste

mineral. O quartzo é um mineral comum na fração silte dos solos tropicais bem desenvolvidos, presentes sobre litologias semelhantes a muitas áreas adjacentes aos manguezais estudados (SIMAS et al., 2005; FURIAN et al., 2002). Esse mineral pode atingir o tamanho silte após a combinação de alteração química e física (WRIGHT, 2007), sendo que sua solubilidade aumenta exponencialmente com a redução do tamanho dos cristais, o que explica sua ausência na argila fina (DREES et al., 1989).

Micas e feldspatos também se apresentam como constituintes importantes em todos os solos estudados. Conforme descrito no item 2.2.1, que trata da caracterização geológica das áreas adjacentes aos manguezais estudados, há presença de materiais do embasamento cristalino do Pré-Cambriano ou de rochas provenientes do vulcanismo cretáceo ao longo de toda a costa, em maior ou menor escala. Isso pode explicar a presença desses minerais na fração silte, derivados das áreas que circunvizinham os manguezais. A transformação desses minerais primários em secundários é, provavelmente, um importante mecanismo de formação dos argilominerais nesse ambiente, especialmente das micas primárias em secundárias.

Feldspato é reportado na fração argila de manguezais da costa brasileira (SOUZA-JÚNIOR et al., 2008; VILHENA et al., 2010), provavelmente como produto da dissolução após deposição no solo. Contudo, não foram observados picos referentes a esse mineral na fração argila de nenhum solo estudado no presente trabalho.

Caulinita, outro mineral anteriormente descrito na fração silte de solos de manguezais (SOUZA JÚNIOR et al., 2008) ocorre em todas as amostras, com uma leve tendência de diminuição da intensidade em profundidade. No manguezal de Santa Cruz (ES), o pico d_{001} da caulinita é bastante intenso, com nítida diminuição profundidade, fato que pode estar associado à dissolução desse mineral à medida que o sedimento permanece no manguezal por mais tempo no ambiente. A presença desse mineral na fração silte é comum em diversos solos do Brasil (SIMAS et al., 2005; MELO et al., 2001). Portanto, a possibilidade de herança das áreas fontes de sedimentos é completamente plausível.

Os óxidos de Fe, Al também são relatados na fração silte de diversos solos tropicais evoluídos, formados em condições pedogenéticas propícias. Goethita e hematita são formados em condições de intenso intemperismo e podem se concentrar

na fração silte dos solos mais evoluídos (POPPE et al., 1995; MUGGLER et al., 2001; OLIVEIRA et al., 2002). A presença de gibbsita também já foi relatada na fração silte de solos brasileiros desenvolvidos sobre o embasamento cristalino pré-cambriano (SIMAS et al., 2005).

Minerais pesados de origem diagenética, como a magnetita, olivina e anfibólios, e de origem autigênica, como o anatásio, também são reportados na fração silte de solos tropicais (POPPE et al., 2005). Souza-Júnior et al. (2008), detectaram traços de anatásio na fração argila de manguezais de São Paulo, mas no presente trabalho, esse mineral foi encontrado na fração silte. Embora possa ter origem detrital, com formação em superfície em rochas ígneas e metamórficas (MANGEL; MAURER, 1996), é mais provável que esse mineral seja autigênico, formado nos solos das áreas continentais adjacentes (MELO et al., 2001; VILHENA et al., 2010), sendo posteriormente transportado até os manguezais.

A caulinita é o mineral mais abundante na fração argila nos solos estudados, fato que não surpreende devido à sua ocorrência generalizada em solos brasileiros (KÄMPF; CURI, 2003). A LMA desses minerais também aponta para cristalinidades mais elevadas em comparação aos demais minerais encontrados, o que permite uma associação direta com uma origem alóctone. Os cristais predominantemente sub-euhedrais, com arestas arredondadas e alguns alongados na direção do eixo cristalográfico *a* e *b*, observados no MET, em conjunto com os picos alongados e simétricos no DRX, sugerem contribuição das áreas fonte de sedimentos, inclusive na argila fina.

Melo et al. (2001) realizaram estudos com caulinitas distribuídas em diversos materiais de origem pelo Brasil, para verificação de características cristalográficas e químicas dessa espécie. Observaram, em geral, materiais pouco cristalinos quando comparados a caulinitas de depósitos geológicos, o que foi relacionado à substituição isomórfica de Fe por Al no octaedro e à passagem por diversos ciclos de intemperismo, uma vez que muitos dos solos das áreas estudadas são poligenéticos. Caulinitas derivadas do grupo Barreiras apresentaram maiores dimensões de cristalitos e menores LMA, quando comparadas a caulinitas recém-formadas em Cambissolos derivados de rochas ígneas do Pré-Cambriano.

Caulinitas presentes em solos nas áreas adjacentes ao manguezal de Santa Cruz, no município de Aracruz (ES), foram bem caracterizadas química e cristalograficamente em trabalhos relativamente recentes (MELO et al., 2001, 2002b; CORRÊA et al., 2008). No manguezal presente nessa localidade (Santa Cruz – ES), a caulinita mostra LMA semelhantes às encontradas nos ambientes continentais, embora as dimensões dos cristalitos sejam mais próximas dos valores de argila fina calculadas no presente trabalho. Contudo, Corrêa et al. (2008) afirmam que a quantidade de caulinita presente na argila fina é grande nos solos desenvolvidos nos tabuleiros costeiros, o que demonstra a influência dos minerais nessa fração nos manguezais em questão. Essas informações são importantes para reforçar a hipótese da origem alóctone desse mineral nos manguezais.

Ainda em relação às caulinitas, observam-se maiores valores de LMA e menores dimensões de cristalitos (que indicam menor cristalinidade das partículas) nos manguezais que recebem sedimentos de solos desenvolvidos sobre rochas ígneas e metamórficas do embasamento cristalino pré-cambriano adjacente aos manguezais (Paraty-RJ, Ilha de Pai Matos - SP, Florianópolis-SC). Essas áreas possuem, em geral, relevos ondulados a forte-ondulados, fato que proporciona o desenvolvimento incipiente dos solos, originando Cambissolos e Neossolos Litólicos (LEPSCH et al., 1983). Esse resultado é condizente com a discussão de Melo et al. (2001), que encontraram a mesma correlação para caulinitas desenvolvidas sobre o mesmo material de origem no Espírito Santo, Minas Gerais e Rio Grande do Sul. A baixa cristalinidade foi associada, pelos autores, ao pouco tempo de transformação desse mineral a partir do material de origem e à associação com moléculas orgânicas na superfície dos solos. Esse raciocínio também faz sentido para os solos desse trabalho.

Fica claro, portanto, que a hipótese de origem alóctone (herança das áreas adjacentes) para este mineral é mais razoável. As condições geoquímicas para formação e estabilidade da caulinita não são apropriadas nesse ambiente, hidromórfico, com pH oscilando entre 6,0 e 7,5 e grande quantidade de íons básicos em solução (DIXON, 1989), que favorecem a via da bissialitização (GOMES, 1988). A proposição de Souza-Júnior et al. (2008), baseada no trabalho de Michallopoulos e Aller (2004), de que a caulinita poderia se precipitar no ambiente rico em sílica biogênica e hidróxidos

de Al derivados da dissolução da gibbsita em pH mais elevado (ressilicatização ou “intemperismo reverso”), não parece provável nos manguezais estudados.

O estudo a respeito das ilitas, na fração argila total e fina, levanta duas hipóteses sobre possíveis vias de formação desses minerais. A primeira é a transformação de micas e feldspatos presentes em frações mais grossas (areia e silte) em mica, que permanecem no ambiente hidromórfico e salinolítico do manguezal, propício à bissialitização. Esse tipo de mica seria predominante nas frações mais grossas da argila e poderia sofrer transformações até atingir dimensões inferiores a 0,2 μm . E a segunda via, a de precipitação direta de ilitas de cristalinidade menor, interestratificadas com esmectitas e concentradas na argila fina.

Os solos das regiões adjacentes aos manguezais estudados são relativamente pobres em ilitas e outros tipo de mica na fração argila, o que aponta para transformações/precipitações no próprio ambiente, com exceção do manguezal de Acaraú, que recebe contribuição sedimentar de solos de áreas adjacentes ricos em filossilicatos 2:1 (INSTITUTO DE PLANEJAMENTO DO CEARÁ - IPLANCE, 1992; BÉTARD et al., 2009). De fato, a porcentagem de mica na assembléia desses solos foi significativamente maior do que em outros manguezais, bem como as características cristalográficas da ilita férrica que predomina nesse manguezal.

Em estudos de geologia sedimentar, a LMA e a dimensão média dos cristalitos, calculada pela equação de Scherrer, são parâmetros tradicionalmente úteis na verificação dos processos de diagênese e metamorfismo, que se intensificam em grandes profundidades da crosta, levando a maiores índices de cristalinidade e a domínios de maiores dimensões para os cristais de mica (KÜBLER; JABOYEDOFF, 2000). Para o presente trabalho a hipótese de diferentes minerais pertencentes ao grupo das micas, para diferentes frações da argila, também se apóia na diferenciação desses parâmetros, e abre questionamentos sobre os mecanismos de formação desse mineral no ambiente do manguezal.

Os maiores valores de LMA (menores cristalinidades) nas ilitas dessa fração foram em Acaraú (CE), o que reforça a idéia de que essas micas têm origem autigênica nos solos das áreas fonte e são transportadas pelos rios até o manguezal. Segundo Bétard et al. (2009), as ilitas nos solos da região podem ser formadas a partir da

transformação de plagioclásios, e não somente das micas das frações mais grossas do solo.

Nos manguezais com contribuição direta de solos desenvolvidos sobre o embasamento cristalino pré-cambriano (Paraty-RJ, Ilha de Pai Matos-SP e Florianópolis-SC), encontram-se os menores valores de LMA (maiores cristalinidades) para as ilitas da argila total. As micas presentes nessas rochas podem sofrer redução de tamanho devido a alterações físicas, e passarem a compor as frações grossas dos solos (areia e silte), e serem posteriormente transportadas das correntes marinhas e fluxos fluviais aos estuários próximos. A ação abrasiva combinada a algum tipo de alteração química deve levar à transformação de ilitas herdadas, cujas características cristalográficas guardam alguma relação com as micas diagenéticas que lhe deram origem, diferentemente das ilitas precipitadas no próprio ambiente, concentradas na argila fina.

Essas ilitas presentes na argila total, com menores LMA, picos de maior simetria e ausência de coincidência com o pico da esmectita/EHE nos tratamentos com Mg^{2+} , contrastam com os picos de baixa intensidade, assimétricos e coincidentes com o pico da esmectita/EHE para o mesmo mineral na argila fina. Isso é um importante indicativo da provável existência de dois tipos de minerais desse grupo na assembléia dos manguezais, sendo que as ilitas da fração argila grossa devem ser provavelmente formadas a partir da transformação de outras micas (muscovita, biotita) no próprio ambiente, ou a partir da própria redução de tamanho dessas partículas por ação física, mantendo semelhanças com as micas de origem diagenética. As imagens de MET também apontam para cristais de grandes dimensões, semelhantes ao que Sudo et al. (1981) denominam “hidrobiotita”, um mineral do grupo das micas presente na argila fina e derivado da alteração direta da biotita.

A difração no plano d_{060} também aponta para diferenças entre ilitas da fração argila total e fina. Na total, observam-se picos a 0,153 nm, correspondentes às micas trioctaédricas (MOORE; REYNOLDS, 1997), às vezes misturadas com ilitas diocatédricas (0,150 nm). Essa situação é diferente da argila fina, onde não existem picos de micas trioctaédricas, mas apenas de ilitas diocatédricas. Esses dados sugerem mecanismos de formação diferentes para as duas frações, em relação a esse mineral.

O caráter férrico das ilitas da argila total também é um diferencial importante. Assumindo-se que boa parte das ilitas dessa fração seja transformada a partir de micas alóctones e diagenéticas das frações areia e silte, o que explicaria a manutenção de altos teores desse elemento nas estruturas do mineral na presença de muscovita (identificada na fração silte e em parte da argila total)? Segundo Kapoor (1972), a coexistência de biotita e muscovita na mesma assembléia, em condições propícias à alteração, pode levar a um fenômeno importante. A depleção de K^+ da entrecamada da biotita, mica trioctaedral mais facilmente alterável, poderia inibir a alteração de muscovita no sentido da formação de minerais secundários. Nesse sentido, em uma assembléia que contém ambos os minerais, a biotita pode ser alterada primeiramente, contribuindo para a formação de ilitas ricas em Fe na fração argila.

A relação d_{001}/d_{002} é mais baixa para as ilitas da argila fina. Aproximadamente metade das amostras analisadas apresentou valores inferiores a 2,0. Há tendência de aumento dos valores em profundidade, o que corrobora a idéia de que estas ilitas estejam se precipitando no próprio ambiente ou sofrendo alguma transformação intensa. Além disso, existem evidências de interestratificação com minerais do grupo das esmectitas em todos os manguezais estudados.

Embora os minerais do grupo das micas sejam tradicionalmente considerados diagenéticos, existe a possibilidade de precipitação em condições de superfície. Deconinck et al. (1988) encontraram assembléias muito semelhantes, formadas no Jurássico, em ambiente marinho-continental da Europa ocidental (França e Suíça). Concluíram que as ilitas e interestratificados I/S formam-se após repetidos ciclos de saturação pela água do mar com posterior secagem em meios hiperssalinos, a partir de esmectitas já presentes na assembléia. Eberl et al. (1986, 1993) afirmam que a ilitização de esmectitas seria resultado desses repetidos ciclos em soluções ricas em K^+ , com conversão irreversível para interestratificados após reorganização das camadas de esmectita em torno do K^+ . Cerca de 40 ciclos seriam suficientes para tornar esse processo irreversível.

Hugget et al. (2001) também encontraram evidências de precipitação de ilitas férricas misturadas a interestratificados I/S em paleossolos do Reino Unido submetidos a ciclos de secagem e inundação em ambiente não-marinho. A presença desses

componentes foi também interpretada como resultado de ciclos de saturação e secagem do solo em condições pretéritas, onde o suprimento de K^+ se deu mais por influência da alteração química das rochas continentais do que pela água do mar, e o de Fe, pelo material de origem rico em glauconita, formada em condições marinhas anteriores.

Nos manguezais, particularmente aqueles submetidos a regime de micromarés, apesar das altas quantidades de íons básicos e de diferentes formas de Fe em solução (FERREIRA et al., 2007), a alternância das condições hídricas é diária, não proporcionando o secamento permanente do solo, uma situação diferente das citadas acima, onde esses ciclos são associados a transgressões/regressões do nível do mar.

Entretanto, não existem estudos que relacionem a influência desses ciclos curtos e diários de variação hídrica e a presença de interestratificação em solos de manguezais.

Velde e Church (1999) também observaram interestratificados de pobre cristalinidade em solos de “salt marshs” na costa atlântica dos Estados Unidos. Contudo, a hipótese levantada pelos autores é diferente: a formação de I/S seria resultado da transformação em profundidade de ilitas herdadas das correntes provenientes da região subártica, cujos sedimentos são ricos nesse mineral e em clorita. Nesse sentido, os I/S seriam precursores de esmectitas de origem autigênica, formadas nos próprios pântanos, a partir de ilitas herdadas. A interpretação da interestratificação I/S como estágio intermediário dessa transformação (ilita para esmectita) também é prevista em outros tipos de solos (EGLI et al., 2001; MIRABELLA; EGLI, 2003).

Com os dados produzidos nesse trabalho, não há possibilidade de se chegar a uma conclusão a respeito dos mecanismos de gênese desse mineral na argila fina. Transformações físicas e químicas a partir de micas herdadas das frações grossas ou precipitação direta são hipóteses abertas. O que existe, de fato, são características químicas e cristalográficas diferenciadas para o mesmo mineral, entre as frações grossa e fina da argila, que sugerem mecanismos diferenciados de formação.

Em relação às esmectitas, observa-se a provável presença de interestratificação entre espécies dioctaédricas “puras” associadas a um mineral com hidróxi entrecamadas (2:1 HE), devido ao comportamento nos tratamentos com K^+ (típico dos HE) associado a expansões significativas após solvatação com etilenoglicol nos tratamentos com Mg^{2+} (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). Essa associação é muito evidente nos difratogramas da argila fina de todos os manguezais ao longo da costa que contêm proporções significativas desse mineral.

As esmectitas presentes nesses manguezais possuem cargas originadas nos tetraedros e octaedros, e possível presença de Fe em suas estruturas, como indicam os espectros de infravermelho. Resultados semelhantes já haviam sido encontrados em manguezais do estado de São Paulo (SOUZA JÚNIOR, 2010) e em sedimentos superficiais de ambientes estuarinos da Espanha (BELZUNCE-SEGARRA et al., 2002), sendo que neste último, foram realizadas análises químicas em cristais individuais de argila por meio de MET-EDS, para averiguação da fórmula química dos minerais. Em ambos os casos, a presença de nontronita e/ou montmorilonitas férricas foi confirmada. A comparação com esses resultados aponta para uma assembléia semelhante para manguezais estudados neste trabalho.

As esmectitas férricas são espécies relativamente comuns em ambientes marinhos. Cole e Shawn (1983), Fagel et al. (2001) e Belzunce-Segarra et al. (2002) confirmam a formação desses minerais em plataformas marinhas, a grandes profundidades, precipitados a partir da solução marinha rica em oxi-hidróxidos de Fe (derivado da transformação de minerais primários ricos em Fe provenientes do vulcanismo submarino) e sílica biogênica. Hillier (1995) afirma que há possibilidade de minerais de origem marinha serem retrabalhados no assoalho marinho e posteriormente depositados em áreas continentais através de transgressões do nível do mar. Souza-Júnior et al. (2008, 2010) trabalham com essa hipótese para justificar a presença desses minerais nos solos de manguezais de São Paulo.

Entretanto, essa hipótese pode não ser válida para as demais regiões da costa. Há registros, em boa parte do litoral brasileiro (Santa Catarina e Bahia), de transgressões do nível do mar há 5.100 anos AP (SUGUIO; MARTIN, 1978; TOMAZELLI, 1990). Mas, para o litoral norte do Brasil, não há registros de oscilações

significativas nos últimos 8.000 anos, inclusive para a própria península de Bragança, onde nos últimos 5.100 anos (período em que os manguezais passaram a ocupar a região), o nível do mar não ultrapassou 0,6 m acima do nível atual (COHEN; BEHLING; LARA, 2005). É necessário lembrar que nesse manguezal, há presença de esmectitas férricas com carga tetraedral, tratando-se provavelmente de nontronita. Isso enfraquece a hipótese de herança após transgressão, e reforça a possibilidade de autigênese.

A hipótese de precipitação de esmectitas férricas, em ambientes hidromórficos, foi descrita recentemente por Humphries et al. (2010), para solos desenvolvidos em uma planície aluvial localizada no leste da África do Sul. As condições redoximórficas, aliadas a altas concentrações salinas e elevadas atividades de Fe e sílica na solução propiciam precipitação de esmectitas férricas nos solos. Essas condições guardam similaridades às dos manguezais e, portanto, viabilizam a hipótese de formação *in situ* de esmectitas ricas em Fe. Mais uma vez, deve-se citar que detalhamentos nos estudos geoquímicos, e na caracterização química desses argilominerais, são essenciais para a comprovação dessa hipótese.

A origem alóctone continental de esmectitas pode ser prevista de forma significativa apenas para o manguezal de Acaraú, na costa semi-árida do nordeste, uma vez que o Rio Acaraú recebe sedimentos de solos submetidos a uma evolução geoquímica menos intensa, que favorece o processo de bissialitização (IPLANCE, 1992). Porém, as esmectitas desse manguezal também apresentam características semelhantes (carga tetraedral) às de Bragança, que não recebe esse tipo de sedimento do continente. Portanto, é provável que transformações em esmectitas herdadas, e precipitações de esmectitas férricas, ocorram no próprio manguezal citado.

As condições ideais para a formação de 2:1 HE em solos são geralmente associadas à acidez moderada, pouca matéria orgânica, ambiente oxidante e alternância entre ciclos de umedecimento e secagem (RICH, 1968; BARNHISEL; BERTSCH, 1989; AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). Essas condições são bem diferentes das encontradas em manguezais, onde os teores de matéria orgânica são geralmente elevados, com predominância de condições anóxicas e sub-óxicas (PRADA-GAMERO, 2004; FERREIRA et al., 2007a). Entretanto, o pH dos manguezais, oscilando entre 6,0 e 7,0, favorece a solubilização dos hidróxidos de Al (LINDSAY,

1967), embora sua carga não seja positiva nessas condições, o que dificulta sua associação com as cargas negativas permanentes dos filossilicatos.

A alteração de cloritas é outra via de formação para os 2:1 HE em solos (BARNHISEL; BRETSCH, 1989; AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). A clorita é um mineral raro em solos brasileiros, e geralmente está associada a materiais geológicos que permitam sua formação via diagênese, o que praticamente descarta a possibilidade de herança de áreas continentais fontes de sedimentos. Este mineral é relativamente abundante na superfície das correntes oceânicas, sendo mais comum nas proximidades das regiões polares no oceano Atlântico, com decréscimo em direção ao Equador, diferentemente do que ocorre com caulinita e esmectitas (BISCAYE, 1965; WINDOM, 1976; FAGEL, 2009).

Caso os 2:1 HE identificados nos manguezais sejam provenientes de intemperismo parcial de cloritas oceânicas, deve-se esperar uma predominância de sedimentos de origem marinha nos estuários, fato que não condiz com os resultados obtidos nesse trabalho. Além disso, levantamentos em escala global (LISITZIN, 1996) apontam para baixas quantidades de clorita nas águas superficiais brasileiras, inferiores a 10% da fração menor que 2 μm .

A dificuldade de extração dos polímeros com o tratamento com citrato de sódio pode ser um indicativo da presença de lâminas enriquecidas com $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na entrecamada dos minerais 2:1 expansivos, ao invés de $\text{Al}(\text{OH})_3$, conforme indicam resultados obtidos em Espodossolos desenvolvidos em altitudes elevadas no Nepal (RIGHI et al., 1993). Nesses termos, há possibilidade de interestratificação de esmectitas “puras” com algum 2:1 HE rico em lâminas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na entrecamada, já que a carga positiva dessas lâminas não é alterada nas condições de pH observadas nos manguezais.

Haloisita, embora não possa ser confirmada pela técnica de MET (devido à semelhança com algumas micas, como celadonita e sericita) sem a análise química elementar das partículas pela análise por espectroscopia de emissão de raios-X (EDS), pode ser outro mineral potencialmente presente nesses solos. Este mineral é comumente reportado como produto da alteração de minerais primários de baixa cristalinidade, como alofana e imogolita, presentes em materiais piroclásticos em

regiões tropicais, sub-tropicais e temperadas (HUGHES, 1980; ADAMO et al., 2001; KAUTZ; RYAN, 2003; KLEBER et al., 2006). A presença do mineral em saprolitos derivados de rochas ácidas intrusivas, também é reportada com frequência, formada a partir da alteração de minerais primários instáveis, como o plagioclásio (JEONG, 2000).

As futuras análises a serem realizadas deverão confirmar ou não, a presença desse mineral em solos de manguezais, anteriormente citada por Souza Júnior et al. (2008). As condições de formação e estabilidade são bastante diferentes das encontradas nos manguezais, o que reforça possibilidade de herança, em caso de confirmação. Desse modo, esses minerais poderiam ser transportados dos saprolitos, nos quais são formados, das regiões adjacentes e permanecerem no ambiente, como constituintes da assembléia da fração argila.

2.4.5 Distribuição ao longo da costa

A assembléia mineralógica das frações finas nos manguezais é complexa e reflete a importância das áreas continentais. As principais diferenças em relação à abundância dos diferentes filossilicatos estão associadas às áreas continentais adjacentes a esses ecossistemas, que atuam como fonte para os sedimentos. Com os resultados obtidos distinguem-se três padrões de manguezais ao longo da costa, no que se refere à natureza da fração argila nos solos.

O primeiro tipo, e mais estudado até o momento, diz respeito aos manguezais com grande contribuição de sedimentos derivados de solos desenvolvidos sobre o embasamento cristalino Pré-Cambriano. Há abundância de esmectitas interestratificadas com algum mineral 2:1 HE, concentradas na argila fina, e de caulinitas, de menor cristalinidade, associadas a quantidades menores de ilitas férricas e gibbsita, além de quartzo na argila grossa. Os dados de cristalinidade para caulinita, baixas, com similaridades em relação às áreas fontes (MELO et al., 2001) e ilitas (cristalinidades elevadas, semelhantes a um mineral de origem diagenética) reforçam a hipótese de herança para ambos os minerais, com posteriores transformações para o caso das ilitas.

Nesses manguezais há, portanto, provável combinação de minerais autigênicos formados *in situ* (esmectitas/EHE, ilitas interestratificadas com esmectitas na fração argila fina), com minerais herdados (caulinita, gibbsita) e possivelmente transformados após deposição no ambiente (ilitas férricas da fração argila grossa).

O segundo tipo de manguezal refere-se àqueles cuja influência dos sedimentos terciários do grupo Barreiras é intensa na assembléia. Grandes quantidades de caulinita, com características cristalográficas similares às encontradas em solos desenvolvidos a partir do mesmo material de origem (MELO et al., 2001; CORRÊA et al., 2008), são marcantes nesses manguezais. Baixas quantidades, ou mesmo ausência de esmectitas na argila fina (superfície do solo de Sirinhaém-PE), e pouca expressão de ilitas, demonstram a importância dos processos de sedimentação continental, que prevalecem sobre os fenômenos autigênicos. Os manguezais de Sirinhaém (PE), Conceição da Barra (ES) e Santa Cruz (ES), enquadram-se nesse modelo.

Embora não existam informações a respeito da idade desses manguezais, é possível que a baixa expressão dos filossilicatos 2:1 nessas assembléias esteja relacionada ao estabelecimento recente dos mesmos, não havendo tempo suficiente para transformações geoquímicas significativas nos sedimentos recém depositados. A presença de traços de um mineral 2:1 expansivo na argila fina da amostra de sub-superfície do manguezal de Sirinhaém (ES), onde os sedimentos encontram-se há mais tempo do que o superficiais, reforça essa hipótese.

No manguezal de Bragança (PA), há uma situação diferenciada: apesar de grande contribuição dos sedimentos do grupo Barreiras (VILHENA et al., 2010), as esmectitas se expressam bem nas duas profundidades, tratando-se provavelmente de esmectitas férrica/nontronitas interestratificadas com 2:1 HE. A idade do manguezal citado, de aproximadamente 5.100 anos (COHEN; BEHLING; LARA; 2005), é superior aos manguezais do estado de São Paulo (SOUZA JÚNIOR et al., 2007), que também possuem esmectitas em quantidades significativas (SOUZA JÚNIOR et al., 2008). Se a hipótese de formação *in situ* realmente for levada em conta, é de se esperar que os manguezais ricos em caulinita do Espírito Santo e Nordeste tenham idades inferiores, insuficientes para a expressão dos processos de precipitação desses minerais 2:1.

O manguezal de Acaraú (CE) representa um terceiro tipo de manguezal, com áreas continentais adjacentes diferenciadas das demais situações investigadas. O rio Acaraú e seus afluentes recebem sedimentos de solos ricos em minerais 2:1 (IPLANCE, 1992; BÉTARD et al., 2009), já que as condições climáticas da região favorecem o processo de bissialitização. A quantidade de illita é diferenciada nesse manguezal, atingindo até 30% da assembléia na fração argila total, sendo que boa parte é provavelmente herdada dos solos adjacentes, como indicam os dados de cristalinidade (menores que nos demais manguezais), indicando origem autigênica nos solos em questão. Também é plausível supor que no caso das esmectitas, haja combinação de processos de herança e neogênese (transformações de esmectitas herdadas e precipitações diretas da solução).

Há, portanto, situações diferenciadas ao longo da costa, em relação à abundância e origem dos argilominerais nos manguezais. Observa-se grande importância das áreas continentais fornecedoras de sedimentos para as características mineralógicas da fração argila, e uma série de processos autigênicos (transformações de minerais depositados, precipitações a partir da solução), que devem ser investigados com maiores detalhes, já que a caracterização mineralógica por DRX e infravermelho é limitada nesse sentido.

2.4.6 Fe nos filossilicatos

Os resultados apresentados neste trabalho apontam para a existência de teores relativamente elevados de Fe na estrutura dos filossilicatos, especialmente das illitas e minerais do grupo das esmectitas. Embora não tenham sido realizadas análises químicas pontuais nos minerais da fração argila, as evidências obtidas pelo DRX e infra-vermelho apóiam as principais hipóteses nesse sentido (FANNING et al., 2009; SOUZA JÚNIOR et al., 2010).

A presença de Fe nesses argilominerais, considerada comum para a maioria das situações onde há formação e estabilidade de argilominerais (STUCKI, 2006), pode ser de grande importância para o entendimento mais aprofundado do ciclo biogeoquímico

do elemento no ambiente, uma vez que os estudos mais recentes ressaltam somente importância de óxidos na fração argila (OTERO, 2006; FERREIRA et al., 2007a, 2007c).

A redução bacteriana de Fe^{3+} da estrutura de filossilicatos, como nontronitas, illitas e cloritas férricas, já foi verificada recentemente em experimentos (JAISI et al., 2006, 2007), inclusive com bactérias do gênero *Desulfovibrio* sp. (LI et al., 2004), que atuam na redução do Fe e S nos solos de manguezais, o que abre possibilidade para que o mesmo fenômeno ocorra nesse ecossistema.

Pesquisas futuras, envolvendo caracterizações químicas mais detalhadas a respeito da fração argila serão fundamentais para a confirmação desse atributo nos filossilicatos encontrados em solos de manguezais. Dessa forma, tanto as hipóteses relacionadas à origem desses minerais no ambiente, como o referido papel nos ciclos biogeoquímicos mais importantes, serão elucidadas com maior exatidão.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A assembléia mineralógica da fração argila dos solos de manguezais ao longo da costa brasileira é composta, basicamente, por caulinita, illita e esmectitas, com a presença de traços de quartzo e gibbsita. O estudo cristalográfico da caulinita e illita demonstra a importância das áreas continentais, já que estes minerais possuem características que podem ser associadas às características geológicas e geomorfológicas adjacentes aos manguezais estudados.

O estudo da fração argila fina permitiu o reconhecimento de esmectitas, provavelmente férricas, intercaladas com algum mineral 2:1 HE, e de illitas dioctaedrais (diferentes das illitas predominantemente trioctaedrais da argila grossa) interestratificadas com esmectitas. É possível que as esmectitas férricas sejam formadas no próprio ambiente, com incorporação do Fe em solução em sua estrutura durante o processo de precipitação do mineral. Em relação às illitas, duas hipóteses permanecem abertas: a de precipitação direta na solução ou da transformação gradual a partir das micas da fração argila grossa. Para ambos os casos, há necessidade de maiores investigações cristalquímicas e geoquímicas, que elucidem suas composições e condições de formação e estabilidade no ambiente do manguezal.

Três padrões de manguezais foram reconhecidos ao longo da costa. O primeiro, de manguezais cercados por solos desenvolvidos sobre o embasamento cristalino pré-cambriano, com illitas de alta cristalinidade e caulinitas de menor cristalinidade, reflete as condições geológicas/geomorfológicas continentais na qual se desenvolvem os solos cujos sedimentos são transportados aos manguezais. Esmectitas são provavelmente autógenas, devido à ausência desse mineral nos solos das áreas vizinhas.

O segundo grupo de manguezais, representado pelos manguezais de Bragança (PA), Sirinhaém (PE), Conceição da Barra (ES) e Santa Cruz (ES) está associado a áreas continentais dominadas por sedimentos terciários do grupo Barreiras, e tem sua assembléia dominada por caulinita e gibbsita, na argila total e fina, sendo que o primeiro mineral possui cristalinidades mais elevada, comparável às áreas fontes. A quantidade baixa de minerais 2:1 pode estar associada à idade recente desses manguezais, uma vez que o manguezal de Bragança, em situação geológica semelhante, apresenta alta

quantidade desses minerais em sua assembléia, e idades reconhecidamente mais avançadas.

O terceiro, representado pelo manguezal de Acaraú (CE), recebe sedimentos de solos desenvolvidos em clima semi-árido, com condições propícias à bissialitização. Essa condição é refletida no manguezal, cujas proporções de minerais 2:1, com altos teores de Fe em suas estruturas, são elevadas, especialmente as ilitas. Essa espécie apresenta cristalinidades inferiores às encontradas nos demais manguezais, provavelmente devido à sua origem autigênica nos solos da região semi-árida.

Embora não conclusivas, as técnicas utilizadas nesse trabalho apontam a presença de Fe nos filossilicatos, especialmente nos 2:1. Futuros trabalhos devem ser realizados para averiguar a composição química dessas espécies de argilominerais com maior exatidão, para confirmarem essa importante características. Estudos geoquímicos também necessitam ser efetuados nesse ambiente, para confirmarem as hipóteses presentes nesse trabalho, especialmente em relação à gênese de minerais 2:1 ricos em Fe no próprio ambiente. Caso sejam confirmados, esses minerais ganham papel importante, não somente para o conhecimento químico dos solos e do comportamento de substâncias diversas nos solos e sedimentos dos manguezais, mas também por sua incorporação no ciclo biogeoquímico do Fe no ambiente, tão importante para o funcionamento dos ecossistemas ali desenvolvidos.

REFERÊNCIAS

- ADAMO, P.; VIOLANTE, P.; WILSON, M.J. Tubular and spheroidal halloysite in pyroclastic deposits in the area of the Roccamonfina volcano (Southern Italy). **Geoderma**, Amsterdam, v. 99, p. 295-316, 2001.
- ALBINO, J.; GIRARDI, G.; NASCIMENTO, K.A. Espírito Santo. In: MUEHE, D (Org.). **Erosão e progradação do litoral brasileiro**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2006. p. 227-264.
- ALMEIDA, F.F.M. The system of continental rifts bordering the Santos Basin. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. Suplemento, Rio de Janeiro, v. 48, p. 15-26, 1976.
- 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.
- AMBRÓSIO JR., O.; TEIXEIRA, C.; MIRANDA, L.B.; FURTADO, V.V.; BRASIL-LIMA, G.M.S.S. Condições oceanográficas do Saco do Mamanguá. In: SIMPÓSIO SOBRE OCEANOGRAFIA, 2., 1991, São Paulo. **Anais...** São Paulo: USP, Instituto Oceanográfico, 1991. p. 99
- AMOROSI, A. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v.109, p. 135-153, 1997.
- ANDRADE, E.M.; BATISTA, T.M.; TEIXEIRA, A.S.; MEIRELES, M.; SOUSA, B.F.S. Mapa de vulnerabilidade da bacia do Acaraú, Ceará, à qualidade das águas de irrigação pelo emprego do GIS. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 37, p. 279-286, 2006.
- ANGULO, R.J. **Geologia da planície costeira do estado do Paraná**. 1992. 334 p. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.
- APRIL, R.H.; KELLER, D.; DRISCOL, C.T. Smectite in spodosols from the Adirondack Mountain of New York. **Clay Minerals**, London, v. 39, p. 99-113, 2004.
- ASSALAY, A.M.; ROGERS, C.D.F.; SMALLEY, I.J.; JEFFERSON, I.F. Silt: 2-62 μm , 9-4 ϕ . **Earth-Science Reviews**, Amsterdam, v. 45, p. 61-88, 1998.

AZEVEDO, A.C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmeclita, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e cloritas. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo**. Parte I: conceitos básicos. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. cap. 6. p. 381-426.

BALAN, E.; FRITSCH, E.; ALLARD, T.; CALAS, G. Inheritance vs. neoformation of kaolinite during lateritic soil formation: a case study in the middle amazon basin. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 55, p. 253-259, 2007.

BARBOSA, G.V.; PINTO, M.N. Geomorfologia da Folha SA-23 (São Luís) e parte da Folha SA-24 (Fortaleza). In: BRASIL. Ministério das Minas e Energia. **Projeto Radam Brasil**. Rio De Janeiro, 1973. cap. 2, p. 3-26.

BARNHISEL, R.I.; BERSTCH, P.M. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soils environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. chap. 15, p. 729-788. (SSSA. Book Series, 1).

BARROSO, G.F. **Development of an evaluation framework for a sustainable bivalve aquaculture**: a strategic plan approach in Espírito Santo, Brazil. 2004. 209 p. PhD tesis – University of Victoria, Canada. 2004.

BEHLING, H.; COSTA, M.L. Mineralogy, geochemistry and palynology of modern and late Tertiary mangrove deposits in the Barreiras Formation on Mosqueiro Island, northeastern Pará, eastern Amazonia. **Journal of South American Earth Sciences**, Oxford, v. 17, p. 285-295, 2004.

BELZUNCE-SEGARRA, M.J.; WILSON, M.J.; FRASER, A.R.; LACHOWSKI, E.; DUTHIE, D.M.L. Clay mineralogy of Galician coastal and oceanic surface sediments: contributions from terrigenous and authigenic sources. **Clay Minerals**, London, v.37, p. 23-37, 2002.

BERRÊDO, J.F.; COSTA, M.L.; VILHENA, M.P.S.P.; SANTOS, J.T. Mineralogia e geoquímica de sedimentos de manguezais da costa amazônica: o exemplo do estuário do rio Marapanim (Pará). **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 38, p. 24-35, 2008.

BÉTARD, F.; CANER, L.; GUNNEL, Y.; BOURGEOM, G. Illite neoformation in plagioclase during weathering: Evidence from semi-arid Northeast Brazil, **Geoderma**, Amsterdam, v. 152, p. 53-62, 2009.

BISCAYE, P. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. **Geological Society of America Bulletin**, New York, v. 76, p. 803-832, 1965.

BITTENCOURT, A.C.S.P.; MARTIN, L.; VILLAS-BOAS, G.S.; FLEXOR, J.M. The marine formations of the Coast of State of Bahia. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COASTAL EVOLUTION IN THE QUATERNARY, 1. , 1978, São Paulo.

Proceedings... São Paulo: IGCP, Project 61, 1979. p. 232-253.

BORCHARDT, G. Smectites In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Mineral in soil environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. chap. 14, p. 675-727. (SSSA Book Series, 1).

BRITO, E.M.S.; DURAN, R.; GUYONEAUD, R.; GOÑI-URRIZA, M.; OTEYZA, T.G.; CRAPEZ, M.A.C.; ALELUIA, I.; WASSERMAN, J.C.A. A case study of in situ contamination in a mangrove swamp (Rio de Janeiro, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 58, p. 418-423, 2009.

BROWN, G.; BRINDLEY, G.W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. (Ed.). **Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. p. 305-359.

CHAFETZ, W.S.; REID, A. Syndepositional shallow-water precipitation of glauconitic minerals. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v. 136, p. 29-42, 2000.

CHAMLEY, H. **Clay sedimentology**. Berlin: Springer-Verlag, 1989. 623 p.

CHAVES, N.S. **Mapeamento geológico costeiro do Estado de Pernambuco (Praia de Porto de Galinhas – Praia de Guadalupe)**. Recife. UFPE, Depto. Geologia, 1991. 95 p.

CHURCHMAN, G.J.; WHITTON, J.S.; CLARIDGE, G.G.C.; THENG, B.K.G. Intercalation method using formamide for differentiation halloysite from kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 32, 241-248, 1984.

CINTRON, G. **Los mangares de Santa Catarina**. Florianópolis: Oficina Regional de Ciencia e Tecnologia para América Latina y El Caribe de UNESCO; Universidade Federal de Santa Catarina, 1981. 67 p. (Informe Técnico).

CINTRÓN, G.; LUGO, A.E.; MARTINEZ, R. Structural and functional properties of mangrove forests. In: DÁRCY, W.G.; CORREA, M.D. (Ed.). **The botany and natural history of Panama**. Saint Louis: Missouri Botanical Garden, 1985. p. 53-66.

COBRA, R.Q. **Geologia da região do Cabo de Santo Agostinho**. 1960. 70 p. Tese (Doutorado em Geologia) - Faculdade de Filosofia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1960.

COHEN, M.C.L.; BEHLING, H.; LARA, R.J. Amazonian mangrove dynamics during the last millennium: The relative sea-level change and the Little Ice Age. **Review of Paleobotany and Palynology**, Amsterdam, v. 136, p. 93-108, 2005.

COHEN, M.C.L.; SOUZA FILHO, P.W.M.; LARA, R.J.; BEHLING, H.; ANGULO, R.J. A model of Holocene mangrove development and relative sea-level changes on the Bragança Peninsula (northern Brazil). **Wetlands, Ecology and Management**, Dordrecht, v.13, p. 433-443, 2005.

COLE, T.; SHAW, H.F. The nature and origin of authigenic smectites in some recent marine sediments. **Clay Minerals**, London, v.18, p. 239-252, 1983.

COMPANHIA DOCAS DO ESPÍRITO SANTO. **Normas da autoridade portuária para a operação de navios no porto organizado de Vitória**: norma 01. Vitória, 2007. 32 p.

COOPER, J.A.G. Geomorphological variability among microtidal estuaries from the wave-dominated South African coast, **Geomorphology**, Amsterdam, v.40, p. 99-122, 2001.

CORRÊA, M.M.; KER, J.C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F.; CURI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1857-1872, 2008.

COSTA, J.L.; ARAÚJO, A.A.F.; VILLAS BOAS, J.M.; FARIA, C.A.S.; SILVA NETO, C.S.; WANDERLEY FILHO, J.R. **Projeto Gurupi**: relatório final. Belém: DNPM; CPRM, 1977. v. 1, 258 p.

CUNHA-LIGNON, M. **Dinâmica do manguezal no Sistema de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo – Brasil**. 2001. 98 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Biológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade São Paulo, São Paulo, 2001.

DECONINCK, J.F.; STRASSER, A.; DEBRANANT, P. Formation of illitic material at surface temperatures in purbeckian sediments (lower berriasian, Swiss and French Jura). **Clay Minerals**, London, v. 23, p. 91-103, 1988.

DEMATTE, J.A.M.; ALOISI, R.R.; DEMATTE, J.L.I. Sequência Latossolo Amarelo – Podzólico Amarelo – Areias Quartzosas sob material da Formação Barreiras na região de Tucuruí, estado do Pará. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.51, p. 345-356, 1994

DIEGUES, A.C.; NOGARA, P.J. **O nosso lugar virou parque**: estudo sócio-ambiental do Saco do Mamanguá – Paraty – RJ. São Paulo: USP, NUPAUB, 1994. 187 p.

DREES, L.R.; WILDING, L.P.; SMECK, N.E.; SENKAYI, A.L. Silica in soils: quartz and disordered silica polymorphs. In: DIXON, J.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. chap. 19, p. 913-974. (SSSA. Book Series, 1).

EBERL, D.D.; SRODÓN, J.; NORTHROP, H.R. Potassium fixation in smectite by wetting and drying. In: DAVIS, J.A.; HAYES, K.F. (Ed.). **Geochemical processes at mineral surface**. Washington: American Chemical Society 1986. p. 296-326. (American Chemical Society Symposium Series, 323).

EBERL, D.D.; VELDE, B.; McCORMICK, T. Synthesis of illite-smectite from smectite at earth surface temperatures and high pH. **Clay Minerals**, London, v. 28, p. 49-60, 1993.

EGLI, M.; MIRABELLA, A.; FITZE, P. Weathering and evolution of soils formed on granitic, glacial deposits: results from chronosequences in the Swiss alpine environments. **Catena**, Amsterdam, v. 45, p. 19-47, 2001.

EL-ROBRINI, M.; SILVA, M.A.M.A.; SOUZA FILHO, P.W.F.; EL-ROBRINI, M.H.S. SILVA JÚNIOR, O.G.; FRANÇA, C.F. Pará. In: MUEHE, D (Org.). **Erosão e progradação do litoral brasileiro**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2006. p. 41-86.

EMBRAPA. **Manual de métodos e análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisas de Solos, 1997. 212 p.

_____. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO E APLICAÇÃO DE LEVANTAMENTO DE SOLOS, 4., 1995, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Embrapa SNLCS; SBSCS, 1995. 157 p.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA. **Mapa de solos**: unidade de planejamento regional da Região Metropolitana UPR 7. Florianópolis, 2002. 1 CD-ROM.

ESLINGER, E.V.; MAYER, L.M.; DURST, L.; HOWER, J.; SAVIN, S.M. An x-ray techniche for distinguishing between detrital and secondary quartz in the fine-grained fraction of sedimentary rocks. **Journal of Sedimentary Petrology**, Tulsa, v. 43, p. 540-543, 1973.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Soil Survey Laboratory. **Methods manual**. Washington, 1996. 42 p. (Soil Survey Investigations Report).

EVANS, G.; PREGO, R. Rias, estuaries and incised valleys: is a ria an estuary? **Marine Geology**, London, v.196, p.171-175, 2003.

FAGEL, N. Clay minerals, deep circulation and climate. In: MONTAGGIONI, L.F.; BRAITHWAITE, C.J.R. **Developments in marine geology**. Amsterdam: Elsevier, 2009, v.1, chap. 4. p. 139-184.

FAGEL, N.; ROBERT, C.; PREDA, M.; THOREZ, J. Smectite composition as a tracer of deep circulation: the case of the Northern North Atlantic. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 172, p. 309-330, 2001.

FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z.; EL-DESOKY, M.A. Micas. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soils environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. chap. 12, p. 551-634. (SSSA. Book Series, 1).

FANNING, D.S.; RABENHORST, M.C.; BALDUFF, M.D.; WAGNER, D.P.; ORR, R.S.; ZURHEIDE, P.K. An acid sulfate perspective on landscape/seascape soil mineralogy in the U.S. Mid-Atlantic region. **Geoderma**, Amsterdam, v. 154, p. 457-464, 2009.

FARIA, M.M.; SANCHEZ, B.A. Geochemistry and mineralogy of recent sediments of Guanabara Bay (NE sector) and its major rivers – Rio de Janeiro State – Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v.73, p.121-133, 2001

FERREIRA, C.S. Notas estratigráficas sobre o Cenozóico do Estado do Pará. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1., 1982, Belém. **Anais...** Belém. SBG, 1982. p. 84-88.

FERREIRA, T.O.; OTERO, X.L.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. **Catena**. Amsterdam, v. 70, p. 79-91, 2007a.

_____. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. **Geoderma**, Amsterdam, v.142, p. 36-46, 2007b.

_____. Redox processes in mangrove soils under *Rhizophora mangle* in relation to different environmental conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 71, p.484-491, 2007c.

FROST, R.L.; KLOPPROGGE, J.T. Vibrational spectroscopy of ferruginous smectite and nontronite. **Spectrochimica Acta. Part A**, Oxford, v. 56, p. 2177-2189, 2000.

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

FURQUIM, S.A.C. **Formação de carbonatos e argilo-minerais em solos sódicos do Pantanal sul-matogrossense**. 2007. 171 p. Tese (Doutorado em Geografia Física) - Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GATES, W.P.; SLADE, P.G.; MANCEAU, A.; LANSON, B. Site occupancies by iron in nontronites. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 50, p. 223-239, 2002.

GIBLIN, L.; HOWARTH, R.W. Porewater evidence for a dynamic sedimentary iron cycle in salt marshes. **Limnology and Oceanography**, Baltimore, v. 79, p. 47-63, 1984.

GOMES, C.F. **Argilas**: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988. 454 p.

GREENE-KELLY, R. The identification of montmorillonoids in clays. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 4, p. 233-237, 1953.

GRIM, R.E.; BRAY, R.H.; BRADLEY, W.F. The mica in argillaceous sediments. **American Mineralogist**, Lancaster, v. 22, p. 813-829, 1937;

HARDER, H. Synthesis of glauconite at surface temperatures. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 28, p. 217-222, 1980.

HILLIER, S. Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays. In: VELDE, B. (Ed.). **Origin and mineralogy of clays**: clays and the environment. Berlin: Springer Verlag, 1995. chap. 4, p.162-214.

HUANG, P.M. Feldspars, olivines, pyroxenes and amphiboles. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soils environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. chap. 20, p. 975-1050. (SSSA. Book Series, 1).

HUANG, P.M.; WANG, M.K.; KÄMPF, N.; SCHULZE, D.G. Aluminum hydroxides. In: DIXON, J.; WEED, S.B. **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. chap. 8, p. 261-290. (SSSA. Book Series, 7).

HUGGET, J.M.; GALE, A.S.; CLAUER, N. The nature and origin of non-marine 10A clay from the Late Eocene and Early Oligocene of the Isle of Wight (Hampshire Basin), UK. **Clay Minerals**, London, v. 36, p. 447-464, 2001.

HUGHES, J.C. Crystallinity of kaolin minerals and their weathering sequence in some soils from Nigeria, Brazil and Colombia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 24, p. 317-325, 1980.

HUMPHRIES, M.S.; KINDNESS, A.; ELLERY, W.N.; HUGHES, J.C. Sediment geochemistry, mineral precipitation and clay neoformation on the Mkuze River floodplain, South Africa. **Geoderma**, Amsterdam, v. 157, p. 15-26, 2010.

INSTITUTO DE PLANEJAMENTO DO CEARÁ. **Mapa de solos do Estado do Ceará**. Fortaleza, 1992. 1 CD-ROOM.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis**: advanced course. Madison: By author, 1979. 895 p.

JAISI, D.P.; DONG, H; LIU, C. Influence of biogenic Fe(II) on the extent of microbial reduction of Fe(III) in clay minerals nontronite, illite and chlorite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 71, p. 1145-1158, 2007.

JEONG, G.Y. The dependence of localized crystallization of halloysite and kaolinite on primary minerals in the weathering profiles of granite. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 48, p. 196-203, 2000.

JIMÉNEZ, J.A. Ambiente, distribución y característica estructurales de los manglares Del Pacífico de Centro América: contrastes climáticos. In: YÁÑEZ-ARANCIBA, A.; LARA-DOMINGUÉZ, A.L. (Ed.). **Ecosistemas de manglar en América Tropical**. Xalapa: Instituto de Ecología; San José: Unión Mundial para La Naturaleza; Silver Spring: ICN/ORMA, NOAA/NMFS, 1999. p. 51-70.

JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; DELVAUX, B. Behavior of halloysite clay under formamide treatment. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 35, p. 17-24, 2007.

KAPOOR, B.S. Weathering of micaceous clays in some Norwegian podzols. **Clay Minerals**, London, v.9, p. 383-394, 1972.

KAUTZ, C.Q.; RYAN, P.C. The 10 A to 7 A halloisite transition in a tropical soil sequence, Costa Rica. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 51, p. 252-263, 2003.

KELLY, J.C.; WEBB, J.A. The genesis of glaucony in the Oligo-Miocene Torquay group, southeastern Australia: petrographic and geochemical evidence. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v. 125, p. 99-114, 1999.

KLEBER, M.; SCHENDENMANN, L.; VELDKAMP, E.; RÖBNER, J.; JAHN, R. Halloysite versus gibbsite: Silicon cycling as a pedogenic process in two lowland neotropical rain forest of La Selva, Costa Rica. **Geoderma**, Amsterdam, v. 138, p.1-11, 2007.

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.

KÜBLER, B.; JABOYEDOFF, M. Illite crystallinity. **Earth and Planetary Sciences**, Nagoya, v. 331, p. 75-90, 2000.

LACERDA, L. D.; CONDE, J.E.; KJERFVE, B.; ALVAREZ-LEÓN, R.; ALARCÓN, C.; POLANÍA, J. American mangroves. In: LACERDA, L.D. **Mangrove ecosystems: functions and management**. Berlin: Springer Verlag, 2001. chap. 1, p. 1-62.

LACERDA, L.D. Os manguezais do Brasil. In: VANUCCI, M. **Os manguezais e nós**. São Paulo: EDUSP, 1999. 233 p.

LEPSCH, I. F.; SAKAI, E.; AMARAL, A.Z. **Levantamento pedológico de reconhecimento semi-detalhado da região do rio Ribeira do Iguape no estado de São Paulo**. Campinas: SAA; IAC, 1983. 1 mapa. Escala 1:100.000.

LI, Y.; VALI, H.; SEARS, S.K.; YANG, J. DENG, B.; ZANG, C.L. Iron reduction and alteration of nontronite NAu-2 by a sulfate-reducing bacterium. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 68, p. 3251-3260, 2004.

LIMA, J.G.C.; SCHULZE, S.M.B.B.; RIBEIRO, M.R.; BARRETO, S.B. Mineralogia de um Argissolo Vermelho-Amarelo da zona úmida costeira do estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, p. 881-892, 2008

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley, 1979. 449 p.

LISITZIN, A. P. **Oceanic sedimentation. Lithology and geochemistry**. Washington: American Geophysical Union, 1996. 400 p.

LUGO, A.E.; SNEDAKER, S.C. The ecology of mangroves. **Annual Review of Ecology and Systematics**, Palo Alto, v. 5, p. 39-64, 1974.

MACIEL, N.C. **Alguns aspectos de ecologia do manguezal**. In: CONGRESSOS 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.

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

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.

MADEJOVÀ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 31, p. 1-10, 2003.

MAIA, L.P. **Proceso costeros y balance sedimentario ao lo largo de Fortaleza (NE-BRASIL):** implicaciones para una gestión adecuada de la zona litoral. 1998. 269 p. Tesis (Doutorado) - Universidade de Barcelona, Barcelona, 1998.

MANGE, M.A.; MAURER, H.F.W. **Heavy minerals in colour**. London: Chapman & Hall, 1996.147 p.

MANSO, V.A.V.; COUTINHO, P.N.; GUERRA, N.C.; SOARES JUNIOR, C.F.A. Pernambuco. In: MUEHE, D. (Org.). **Erosão e progradação do litoral brasileiro**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2006. p. 179-196.

MARIUS, C.; LUCAS, J. Holocene mangrove swamps of West África: sedimentology and soils. **Journal African of Earth Science**, Cape Town, v. 12, p. 41-54, 1991.

MARIUS, C.; ARCHANJO, D.; LARQUE, P. Les sols de mangroves de la baie de Vitoria (Brasil). **Cahiers ORSTOM**. Serie Pedologie, Bondy, v.23, p. 211-216, 1987.

MARTIN, L.; SUGUIO, K.; FLEXOR, J.M.; ARCHANJO, J.D. Coastal Quaternary formations of the southern part of the State of Espírito Santo (Brazil). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 68, p. 389-404, 1998.

MARTIN, L.; SUGUIO, K.; FLEXOR, J.M.; AZEVEDO, A.E.G. **Mapa geológico do Quaternário costeiro dos estados do Paraná e Santa Catarina**. Brasília: DNPM, 1988. 40 p. (Série Geologia, 28).

MARTORANO, L.G.; PEREIRA, L.C.; CEZAR, E.G.M.; PEREIRA, I.C.B. **Estudos climatológicos do Estado do Pará, classificação climática (Köppen) e deficiência hídrica (Thornthwhite, Mather)**. Belém: SUDAM: EMBRAPA, SNLCS, 1993. 53 p.

MEI, M.; YANG, F.; GAO, J.; MENG, Q. Glauconite formed in the high-energy shallow-marine of the late mesoproterozoic: case study from tieling formation at Jixian Section in Tianjin, North China. **Earth Science Frontiers**, Amsterdam, v. 15, p. 146-158, 2008.

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; SCHAEFFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F.; SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do grupo Barreiras no município de Aracruz (ES), estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, p. 29-41, 2002a.

MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SINGH, B. NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 53-64, 2002b.

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

MENEZES, M.P.M.; BERGER, U.; MEHLIG, U. Mangrove vegetation in Amazonia: a review of studies from the coast of Pará and Maranhão States, north Brazil. **Acta Amazonica**, Manaus, v.38, p. 403-420, 2008.

MEUNIER, A. Soil hydroxyl-interlayered minerals: a re-interpretation of their crystallochemical properties. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 55, p 380-388, 2007.

MICHALOPOULOS, P.; ALLER, R.C. Early diagenesis of biogenic silica in the amazon delta: alteration, authigenic formation and storage. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 68, p. 1061-1085, 2004.

MILNES, A.R.; FITZPATRICK, R.W. Titanium and zirconium minerals In: DIXON, J.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. chap. 23, p. 1131-1205. (SSSA. Book Series, 1).

MIRABELLA, A.; EGLI, M.; Structural transformations of clay minerals in soils of climosequence in an Italian alpine environment. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 51, p. 264-278, 2003.

MOORE, D.M.; REYNOLDS, R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 378 p.

MORAES, C. **Geografia do Espírito Santo**. Vitória. Fundação Cultural do Espírito Santo, 1974. 105 p.

MORAIS, J.O. **Aspectos da geologia ambiental costeira no município de Fortaleza – Ceará**. 1980. 318 p. Tese (Professor Titular) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 318 p.

MORAIS, J.O.; FONTELES, M. L. Fluxos interativos na elaboração da planície costeira de Itarema – Ceará. **Revista de Ciência e Tecnologia**, Fortaleza, v. 1, p. 63–68, 2000.

MORAIS, J.O.; FREIRE, G.S.S., PINHEIRO, L.S.; SOUZA, M.J.N.; CARVALHO, A.M.; PESSOA, P.R.S.; OLIVEIRA, S.H.M. Ceará. In: MUEHE, D. (Org.). **Erosão e progradação do litoral brasileiro**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2006. p. 131-154.

MUGGLER, M.M.; VAN LOEF, J.J.; BUURMAN, P.; VAN DOESBURG, J.D.J. Mineralogical and (sub) microscopic aspects of iron oxides in polygenetic Oxisols from Minas Gerais, Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 100, p. 147-171, 2001.

NUNES, A.L. **Determinação das marés meteorológicas na região da baía do Espírito Santo e sua influência na drenagem de águas continentais**. 2007. 131p. Dissertação (Mestrado em Gestão de Águas Interiores e Costeiras) – Centro federal Técnico do Espírito Santo, Vitória, 2007.

O'REILLY, S.E.; FURUKAWA, Y.; NEWELL, S. Dissolution and microbial Fe(III) reduction of nontronite (NAu-1). **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 235, p. 1-11, 2006.

ODOM, E. Glauconite and celadonite minerals. In: BAILEY, S.W. (Ed.). **Micas**. Washington; Mineralogical Society of America, 1984. p. 545-573. (Reviews in Mineralogy, 13.).

OLIVEIRA, C.P.L. **Análise e evolução temporal do manguezal do Rio Tavares (Ilha de Santa Catarina, SC)**. 2001. 133 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

OLIVEIRA, D.B.A. **Os aldeamentos indígenas do distrito de Santa Cruz (Aracruz – ES) e suas inter-relações com os manguezais da bacia do rio Piraquê-Açu: o caso das aldeias de Caieiras Velhas, Boa Esperança, Três Palmeiras e Piraquê-Açu Mirim**. 2009. 109 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Ecossistema) - Centro Universitário Vila Velha, Vila Velha, 2009.

OLIVEIRA, M.T.G.; FORMOSO, M.L.L.; COSTA JR., M.I.; MEUNIER, A. The titanomagnetite to titanomaghemite conversion in a weathered basalt profile from Southern Paraná Basin, Brazil. **Clays and Clay Minerals**, Lawrence, v. 50, p. 478-493, 2002.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Spatial variation in pore water in a mangrove system (Pai Matos island, Cananeia-Brazil). **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 21, 2171-2186. 2006.

PINHEIRO, L. S.; MORAIS, J.O.; PITOMBEIRA, E. S. Caponga shoreline rehabilitation assesments. **Journal of Coastal Research**, Tallahassee, v. 35, special issue, p. 536-542, 2003.

POLLMAN, G.M. **Indicadores de sustentabilidade na prática florestal: um estudo de caso no sítio São José, Sertão de Taquari, município de Paraty – RJ**. 2008. 34 p. Monografia (Engenharia Florestal) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

POPPE, L.J.; COMMEAU, J.A.; LUEPKE, G. Silt fraction heavy-mineral distributions in a lateritic environment: the rivers and insular shelf of north central Puerto Rico. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v.195, p.251-268, 1995.

PORRENGA, D.H. Non-marine glauconitic illite in the Lower Oligocene of Aardebrug, Belgium. **Clay Minerals**. London, v. 7, p. 421-430, 1968.

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**, Campinas, v. 28, p. 233-244, 2004.

PRAKASA, R.M.; SWAMY, A.S.R. Clay mineral distribution in the mangrove of the Godavari delta. **Clay Research**, Delhi, v. 6, p. 81-86, 1987.

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. **Análises químicas para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. p. 189-199.

REID-SOUKUP, D.; ULERY, A.L. Smectites. In: DIXON, J.; WEED, S.B. **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. chap. 15, p. 467-500. (SSSA. Book Series, 7).

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S.B. **Mineralogia de solos brasileiros**. Lavras: Editora UFLA, 2005. 192 p.

RIGGHI, D.; PETIT, S.; BOUCHET, A. Characterization of hydroxyl-interlayered vermiculite and illite/smectite interstratified minerals from weathering of chlorite in a Cryorthod. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 41, p. 484-495, 1993.

ROSSETTI, D.F.; TRUCKENBRODT, W. E GÓES, A.M. Estudo Paleoambiental e estratigráfico dos sedimentos Barreiras e Pós-Barreiras na região Bragantina, Nordeste do Pará. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**. Série Botânica, Belém, v. 4, p. 133-154, 1989.

ROSSI, M.; MATOS, I.F.A. Solos de mangue do estado de São Paulo: caracterização química e física. **Revista do Departamento de Geografia**, São Paulo, v. 15, p.101-113, 2002.

RUSSEL, J.D. Infrared methods. In: WILSON, M.J. **Handbook of determinative methods in clay mineralogy**. New York: Blackie, 1987. p. 133-173.

RUSSEL; J.D.; FRASER, A.R. Infrared methods. In: WILSON, M.J. **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. London: Chapman & Hall, 1996. chap. 2. p. 13-67.

SAENGER, P.; HEGERL, E.J.; DAVIE, J.D.S. **Global status of mangrove ecosystems**. Gland: I.U.C.N. The environmentalist 3, supp. 3, 1983. p. 1-88. (Comission on Ecology Papers, 3).

SAWHNEY, B.L. Interstratification in layer silicates. In: DIXON, J.; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. chap. 16, p. 789-828. (SSSA. Book Series, 1).

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

_____. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha**. São Paulo: USP, Instituto Oceanográfico, 1999. 56 p.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CINTRÓN-MOLERO, G.; ADAIME, R.R.; CAMARGO, T.M. Variability of mangrove ecosystems along the Brazilian Coast. **Estuaries**, Solomons Island, v. 13, p. 204-218, 1990.

SILVA, M.A.B.; BERNINI, E.; CARMO, T.M.S. Características estruturais de bosques de mangue do estuário do rio São Mateus, ES, Brasil. **Acta Botânica Brasilica**, Porto Alegre, v.19, p. 465-471, 2005.

SILVEIRA, J.D. Morfologia do litoral. In: AZEVEDO, A. (Ed.). **Brasil: a terra e o homem**. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1964. p. 253-305.

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FERNANDES FILHO, E.I.; CHAGAS, A.C.; BRANDÃO, P.C. Chemistry, mineralogy and micropedology of highland soils on crystalline rocks of Serra da Mantiqueira, southeastern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 125, p. 187-201, 2005.

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

SOARES FILHO, A. A.; ALCANTARA FILHO, P. Características hidrológicas das águas estuarinas entre a região média e boca do Rio Jaguaribe (Ceará-Brasil). **Revista de Ciência e Tecnologia da UECE**, Fortaleza, v. 4, p. 43-50, 2002.

SOUZA FILHO, P.W.M. **A planície costeira bragantina (NE do Pará): influência das variações do nível do mar na morfoestratigrafia costeira durante o holoceno**. 1995. 123 p. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) - Universidade Federal do Pará, Belém.

SOUZA FILHO, P.W.M.; EL-ROBRINI, M. As variações do nível do mar e a estratigrafia de sequências da planície costeira bragantina – nordeste do Pará, Brasil. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi**, Série Ciências da Terra, Belém, v. 10, p. 45-78, 1998.

SOUZA JÚNIOR, V.S.; VIDAL-TORRADO, P.; GARCIA-GONZALÉZ, M.T.; OTERO, X.L.; MACÍAS, F. Soil Mineralogy of Mangrove Forests from the State of São Paulo, Southeastern Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 72, p. 848-857, 2008.

_____. Smectite in mangrove soils of the state of São Paulo. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, p. 47-52, 2010.

SOUZA JÚNIOR, V.S.; VIDAL-TORRADO, P.; TESSLER, M.G.; PESSENDA, L.C.R.; FERREIRA, T.O.; OTERO, X.L.; MACÍAS, F. Evolução quaternária, distribuição de partículas nos solos e ambientes de sedimentação em manguezais do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 753-769, 2007.

SRODÓN, J. X-ray identification of illitic materials. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 32, p. 337-349, 1984.

SRODÓN, J.; EBERL, D.D. Illite. In: BAILEY, S.W. **Micas**. Washington: Mineralogical Society of America, 1984. p. 495-544. (Reviews in Mineralogy, 13).

STUCKI, J.W. Properties and behavior of iron in clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. Amsterdam: Elsevier, 2006. chap. 8, p. 423-475. (Developments in Clay Science, 1).

SUDO, T.; SHIMODA, S.; YOTSUMOTO, H.; AITA, S. **Electron micrographs of clay minerals**. New York: Elsevier, 1981. 203 p.

SUGUIO K. **Geologia sedimentar**. São Paulo: Ed. Edgard Blüchner, 2003. 400 p.

SUGUIO, K.; MARTIN, L. **Formações quaternárias marinhas do litoral paulista e sul fluminense**. São Paulo: USP, Instituto Oceanográfico, 1978. 55 p.

SUGUIO, K.; BARRETO, A.M.F.; BEZERRA, F.H.R. Barra de Tabatinga and Touros Formation: evidence for Pleistocene high sea-level stillstands of the Rio Grande do norte coast. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 28, p. 5-12, 2001.

SUGUIO, K.; MARTIN, L.; BITTENCOURT, A.C.S.P.; DOMINGUEZ, J.M.L.; FLEXOR, J.M.; AZEVEDO, A.E.G. Flutuações do nível do mar durante o quaternário superior ao longo do litoral brasileiro e suas implicações na sedimentação costeira. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v.15, p. 273-286, 1985.

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.

TAMURA, T. Identification of clay minerals from acid soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 9, p. 141-146, 1958.

TESSLER, M.G.; FURTADO, V.V. Dinâmica de sedimentação das feições de assoreamento da região lagunar Cananéia-Iguape, estado de São Paulo. **Boletim do instituto Oceanográfico**, São Paulo, v. 32, p. 117-124, 1983.

TESSLER, M.G.; MAHIQUES, M.M. Utilization of coastal geomorphic features as indicators of longshore transport: examples of the southern coastal region of the State of São Paulo, Brasil. **Journal of Coastal Research**, Tallahassee, v. 9, p. 823-830, 1993.

TESSLER, M.G.; GOYA, S.C.; YOSHIKAWA, P.S.; HURTADO, S.N. São Paulo. In: MUEHE, D (Org.). MUEHE, D (Org.). **Erosão e progradação do litoral brasileiro**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2006. p. 299-346.

TESSLER, M.G; SUGUIO, K.; MAHIQUES, M.M.; FURTADO, V.V. Evolução temporal e espacial da desembocadura lagunar de Cananéia, São Paulo. **Boletim do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo**, São Paulo, v. 38, p. 23-29, 1990.

THEISEN, A.A.; HARVARD, M.E. A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by x-ray diffraction. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 26, p. 90-91, 1962.

THOM, B.G. Mangrove ecology: ecology: a geomorphology perspective. In: CLOUGH, B.F. (Ed.). **Mangrove ecosystem in Australia**. Canberra: Australian National University Press, 1982. p. 3-16.

TOMAZELLI, L.J. **Contribuição ao estudo dos sistemas deposicionais holocênicos do nordeste da Província Costeira do Rio Grande do Sul**. 1990. 270 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1990.

TOMAZZOLI, E.R.; PELLERIN, J.R.G.M. O enxame de diques Florianópolis na Ilha de Santa Catarina (SC): mapa geológico. In: SIMPÓSIO DE VULCANISMO E AMBIENTES ASSOCIADOS, 4., 2008, Foz do Iguaçu. **Resumos...** 1 CD-ROM.

TWILLEY, R.R. Properties of mangrove ecosystem in relation to the energy signature of coastal environments. In: HALL, C.A.S. (Ed.). **Maximun power**. Niwot: University Press of Colorado, 1995. p. 43-62.

VAN BREEMEN, N.; BUURMAN, P. **Soil formation**. Amsterdam: Kluwer Academic, 2002. 376 p.

VELDE, B. **Origin and mineralogy of clays: clays and the environment**. Berlin: Springer Verlag, 1995. 356 p.

VELDE, B.; CHURCH, T. Rapid clay transformations in Delaware salt marshes. **Applied Geochemistry**, Oxford, v.14, p. 559-568, 1999.

VILHENA, M.P.S.P.; COSTA, M.L.; BERRÊDO, J.F. Continental and marine contributions to formation of mangrove sediments in an Eastern Amazonian mudplain: The case of Marapanin Estuary. **Journal of South American Earth Sciences**, Oxford, v. 79, p. 427-438, 2010.

VILLWOCK, J.A.; LESSA, G.C.; ANGULO, R.J.; DILLENBURG, S.R. Geologia e geomorfologia de Regiões Costeiras. In: GOUVEIA, C.R.G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A.M.S.; OLIVEIRA, P.E. (Ed.). **Quaternário do Brasil**. Ribeirão Preto: Holos Ed., 2005. p. 97-113.

VILLWOCK, J.A.; TOMAZZELLI, L.J. Geologia costeira do Rio Grande do Sul. **Notas Técnicas**, Porto Alegre, v. 8, p. 1-45, 1995.

WADA, K.; KAKUTO, Y. Intergradient vermiculite-kaolin mineral in a Korean ultisol. **Clays and Clay minerals**, New York, v.31, p. 183-190, 1983.

WINDOM, H. L. Lithogenous material in marine sediments. In: RILEY, J.P.; CHESTER, R. (Ed.). **Chemical oceanography**. New York: Academic Press, 1976. v. 5, p. 103–135.

WOODROFFE, C. Mangrove sediments and geomorphology. In: ROBERTSON, A.I.; ALONGI, D.M. (Ed.) **Coastal and estuarine studies**. Washington: American Geophysical Union, 1992. p. 7-42.

WRIGHT, J.A. An overview of the role of weathering in the production of quartz silt. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v. 202, p. 337-351, 2007.

ANEXO

Difratogramas das frações argila e argila fina

Legenda para a identificação de argilominerais nos difratogramas das frações argila e argila fina:

K – caulinita
Es – esmectita
Mi – illita
Q - quartzo

Figura 1A - Sequência de difratogramas da fração argila total (<2 μ m) do manguezal de Bragança (PA)

Figura 2A - Seqüência de difratogramas da fração argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Bragança (PA)

Figura 3A - Seqüência de difratogramas da fração argila total (<2 μ m) do manguezal de Acaraú (CE)

Figura 4A - Seqüência de difratogramas da fração argila fina (<0,2 µm) do manguezal de Acaraú (CE)

Figura 5A - Seqüência de difratogramas da fração argila total (<2 μ m) do manguezal de Sirinhaém (PE)

Figura 6A - Sequência de difratogramas da fração argila fina ($<0,2\ \mu\text{m}$) do manguezal de Sirinhaém (PE)

Figura 7A - Seqüência de difratogramas da fração argila total (<2 μ m) do manguezal de Conceição da Barra (ES)

Figura 8A - Seqüência de difratogramas da fração argila fina (<0,2 μ m) do manguezal de Conceição da Barra (ES)

Figura 9A - Seqüência de difratogramas da fração argila total (<2 μ m) do manguezal de Santa Cruz (ES)

Figura 10A - Sequência de difratogramas da fração argila fina ($<0,2\ \mu\text{m}$) do manguezal de Santa Cruz (ES)

Figura 11A - Sequência de difratogramas da fração argila total (<2 μ m) do manguezal de Paraty (RJ)

Figura 12A - Sequência de difratogramas da fração argila fina (<0,2 μm) do manguezal de Paraty (RJ)

Figura 13A - Sequência de difratogramas da fração argila total (<2 μm) do manguezal da Ilha de Pai Matos (SP)

Figura 14A - Sequência de difratogramas da fração argila fina (<0,2 μm) do manguezal da Ilha de Pai Matos (SP)

Figura 15A - Sequência de difratogramas da fração argila total (<2 μm) do manguezal de Florianópolis (SP)

Figura 16A - Sequência de difratogramas da fração argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Florianópolis (SP)

Figura 17A - Difratoograma da amostra não orientada de argila total (<2 μ m) do manguezal de Bragança (PA). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm), mica dioctaedral (0,151 nm), mica trioctaedral (0,153 nm) e quartzo (0,154 nm) no plano de difração d_{060}

Figura 18A - Difratoograma da amostra não orientada de argila total (<2 μ m) do manguezal de Acará (CE). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e mica trioctaedral (0,153 nm) no plano de difração d_{060}

Figura 19A - Difratoograma da amostra não orientada de argila total (<2 μm) do manguezal de Paraty (RJ). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm), mica dioctaedral (0,151 nm), mica trioctaedral (0,153 nm) e quartzo (0,154 nm) no plano de difração d_{060}

Figura 20A - Difratoograma da amostra não orientada de argila total (<2 μm) do manguezal da Ilha de Pai Matos (SP). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm), mica dioctaedral (0,151 nm) e quartzo (0,154 nm) no plano de difração d_{060}

Figura 21A - Difratoograma da amostra não orientada de argila total ($< 2 \mu\text{m}$) do manguezal da Ilha de Pai Matos (SP). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm), mica dioctaedral (0,151 nm) e quartzo (0,154 nm) no plano de difração d_{060}

Figura 22A - Difratoograma da amostra não orientada de argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Bragança (PA). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e mica dioctaedral (0,150 nm), no plano de difração d_{060}

Figura 23A - Difratoograma da amostra não orientada de argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Acaraú (CE). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e mica dioctaedral (0,150 nm), no plano de difração d_{060}

Figura 24A - Difratoograma da amostra não orientada de argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Conceição da Barra (ES). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e provável mica trioctaedral (0,153 nm), no plano de difração d_{060}

Figura 25A - Difratoograma da amostra não orientada de argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Conceição da Barra (ES). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e mica dioctaedral (0,150 nm), no plano de difração d_{060}

Figura 26A - Difratoograma da amostra não orientada de argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Conceição da Barra (ES). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e mica dioctaedral (0,150 nm), no plano de difração d_{060}

Figura 27A - Difratoograma da amostra não orientada de argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Conceição da Barra (ES). Os picos indicam espaçamentos referentes a: caulinita (0,149 nm), esmectita dioctaedral (0,149 nm) e mica dioctaedral (0,150 nm), no plano de difração d_{060}

Figura 28A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Bragança (PA), no tratamento com K^+ a 110°C. A ausência de colapso do pico na região de 1,2-1,3 nm, causando coalescência com o pico de 1,00 nm, indica a presença de material na entrecamada do mineral 2:1 expansivo

Figura 29A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina (<0,2 μm) do manguezal de Acaraú (CE), no tratamento com K⁺ a 110°C. A ausência de colapso do pico na região de 1,2-1,3 nm, causando coalescência com o pico de 1,00 nm, indica a presença de material na entrecamada do mineral 2:1 expansivo

Figura 30A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina (<0,2 μm) do manguezal de Conceição da Barra (ES), no tratamento com K⁺ a 110°C. A ausência de colapso do pico na região de 1,2-1,3 nm, causando coalescência com o pico de 1,00 nm, indica a presença de material na entrecamada do mineral 2:1 expansivo

Figura 31A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina (<0,2 μm) do manguezal de Paraty (RJ), no tratamento com K⁺ a 110°C. A ausência de colapso do pico na região de 1,2-1,3 nm, causando coalescência com o pico de 1,00 nm, indica a presença de material na entrecamada do mineral 2:1 expansivo

Figura 32A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina (<0,2 μm) do manguezal da Ilha de Pai Matos (SP), no tratamento com K⁺ a 110°C. A ausência de colapso do pico na região de 1,2-1,3 nm, causando coalescência com o pico de 1,00 nm, indica a presença de material na entrecamada do mineral 2:1 expansivo

Figura 33A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina (<0,2 μm) do manguezal da Ilha de Pai Matos (SP), no tratamento com K⁺ a 110°C. A ausência de colapso do pico na região de 1,2-1,3 nm, causando coalescência com o pico de 1,00 nm, indica a presença de material na entrecamada do mineral 2:1 expansivo

Figura 34A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina (<0,2 μm) do manguezal de Bragança (PA), submetida ao teste de saturação com Li. A expansão da entrecamada no tratamento com Glicerol indica a presença de cargas de origem predominantemente tetraedral para as esmectitas

Figura 35A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Acaraú (CE), submetida ao teste de saturação com Li. A expansão da entrecamada no tratamento com Glicerol indica a presença de cargas de origem predominantemente tetraedral para as esmectitas

Figura 36A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Conceição da Barra (ES), submetida ao teste de saturação com Li. A não-expansão da entrecamada no tratamento com Glicerol indica a presença de cargas de origem predominantemente octaetradral para as esmectitas

Figura 37A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Paraty (RJ), submetida ao teste de saturação com Li. Os resultados indicam a presença de esmectitas com carga predominantemente octaedral em superfície e tetraedral em profundidade

Figura 38A - Difratoograma da amostra orientada de argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Paraty (RJ), submetida ao teste de saturação com Li. Os resultados indicam a presença de esmectitas com carga predominantemente octaedral em superfície e tetraedral em profundidade (leve expansão após a solvatação com glicerol)

Figura 39A - Difractograma da amostra orientada de argila fina ($<0,2 \mu\text{m}$) do manguezal de Bragança (PA), submetida ao teste de saturação com Li. A leve expansão da entrecamada no tratamento com Glicerol indica a presença de cargas de origem predominantemente tetraedral para as esmectitas

Difratogramas da fração silte (2 a 62 μm) – amostras em pó, não orientado.

Figura 40A – Difratograma da fração silte (2 a 62 μm) do manguezal de Bragança (PA), nas duas profundidades analisadas. A identificação dos principais minerais encontra-se no quadro superior, à direita dos difratogramas

Figura 41A – Difratograma da fração silte (2 a 62 μm) do manguezal de Acaraú (CE), nas duas profundidades analisadas. A identificação dos principais minerais encontra-se no quadro superior, à direita dos difratogramas

Figura 42A – Difratoograma da fração silte (2 a 62 μ m) do manguezal de Sirinhaém (PE), nas duas profundidades analisadas. A identificação dos principais minerais encontra-se no quadro superior, à direita dos difratogramas

Figura 43A – Difratoograma da fração silte (2 a 62 μ m) do manguezal de Conceição da Barra (ES), nas duas profundidades analisadas. A identificação dos principais minerais encontra-se no quadro superior, à direita dos difratogramas

Figura 44A – Difratoograma da fração silte (2 a 62 μm) do manguezal de Santa Cruz (ES), nas duas profundidades analisadas. A identificação dos principais minerais encontra-se no quadro superior, à direita dos difratogramas

Figura 45A – Difratoograma da fração silte (2 a 62 μm) do manguezal de Paraty (RJ), nas duas profundidades analisadas. A identificação dos principais minerais encontra-se no quadro superior, à direita dos difratogramas

Figura 46A – Difratoograma da fração silte (2 a 62 μ m) do manguezal da Ilha de Pai Matos (SP), nas duas profundidades analisadas. A identificação dos principais minerais encontra-se no quadro superior, à direita dos difratogramas

Figura 47A – Difratoograma da fração silte (2 a 62 μ m) do manguezal de Florianópolis (SC), nas duas profundidades analisadas. A identificação dos principais minerais encontra-se no quadro superior, à direita dos difratogramas