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

Gênese de argilominerais em solos de manguezais brasileiros

Gabriel Ramatis Pugliese Andrade

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

**Piracicaba
2015**

Gabriel Ramatis Pugliese Andrade
Engenheiro Florestal

Gênese de argilominerais em solos de manguezais brasileiros

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

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

Piracicaba
2015

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

Andrade, Gabriel Ramatis Pugliese

Gênese de argilominerais em solos de manguezais brasileiros / Gabriel Ramatis
Pugliese Andrade. -- versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. --
Piracicaba, 2015.
179 p. : il.

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

1. Transformações minerais 2. Filossilicatos 3. Intrestratificados 4. Modelagem de
DRX 5. Caracterização cristal química I. Título

CDD 631.411
A553g

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

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ-USP, pela oportunidade de realizar meu curso de mestrado e doutorado na ESALQ-USP.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela bolsa de estudos e pelo financiamento deste trabalho durante o curso de doutorado no país (Proc. Fapesp 2011/13924-0) e pela bolsa de doutorado durante o estágio de pesquisa no exterior (BEPE, proc. Fapesp 2013/17571-0).

Ao meu orientador, Pablo Vidal Torrado, pela orientação, confiança, apoio e pelos sábios conselhos durante todos esses anos.

Ao *The Natural History Museum of London*, pela oportunidade excepcional de realizar meu estágio de pesquisa no exterior.

Ao meu orientador no estágio de exterior, Dr. Javier Cuadros, pela boa recepção, pelos grandes ensinamentos sobre mineralogia e pela amizade durante o período em que estive em Londres.

Ao Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira, pela ajuda na coleta de solos em Acaraú (CE) e pela amizade e conselhos durante os últimos dois anos. Também agradeço à toda equipe de pós-graduandos da Universidade Federal do Ceará, especialmente ao amigo Gabriel Nuto Nóbrega, pela ajuda decisiva na coleta de solos em Acaraú (CE).

À Profa. Dra. Sheila Aparecida Correia Furquim e à Profa. Dra. Mirian Shinzato da Universidade Federal de São Paulo (Diadema – SP), pela ajuda nas análises termais e, sobretudo, pela amizade durante todo esse período.

Ao prof. Dr. Norberto Noronha e ao aluno de doutorado Pedro Daniel de Oliveira, pela ajuda na coleta de solos no manguezal de Bragança (PA).

Ao pesquisador Dr. Rubens Bernardes Filho e à especialista em laboratório Silvine Z. Hubinger, pelas análises de FTIR na Embrapa Instrumentação Agrícola, em São Carlos (SP).

À prof. Dra. Carmen M. Partiti e ao físico Renato Cohen, do Instituto de Física da USP, pela execução e interpretação das análises de espectroscopia Mössbauer.

Ao Prof. Dr. Pedro K. Kiyohara e especialmente à engenheira química Simone Perche, do Instituto de Física da USP, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão com microanálise por EDS.

Ao prof. Dr. Jairo Almeida da Universidade Estadual de Santa Catarina e sua aluna de mestrado, Samara Testoni, pelas análises de fluorescência de raios-X (não incluídas nesta tese, mas úteis nos artigos dela derivados).

Aos professores Dr. Antonio Carlos de Azevedo e Dr. Marcelo Alves, da ESALQ-USP, pelo bom exemplo como profissionais e seres humanos, e pelas orientações teóricas e práticas em muitos pontos deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo: Luiz Silva, Leandro Goya, Marina Colzato e Dorival Grisotto, pela ajuda nas análises laboratoriais e na coleta de solos no manguezal de Santa Cruz (ES).

Aos meus amigos e colegas de classe, Josiane Lopes, Raphael M. Beirigo, José Ricardo Rocha Campos, Jairo Calderari, Mariane Chiapini, Ingrid Horák Terra, Danilo Camelo e muitos outros que passaram pela sala, pelos bons anos de convivência. Também agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Metri Correa, pela amizade e pelas conversas produtivas durante o período de seu pós-doutorado no grupo. Ao meu amigo Pedro Martinez, pela convivência e pela ajuda na elaboração de Figuras.

Aos meus amigos, Alexandre F. Nascimento e Reginaldo Natalino Oliveira, pelos ótimos anos de convivência.

Às minhas amigas Taís Almeida e Marina Justi, pela confiança, amizade e bons momentos de convivência nesses últimos anos.

Aos meus grandes amigos, Lucas R. Sartor e Rodrigo S. Macedo, pela ajuda nos inúmeros trabalhos, pela verdadeira amizade e pelo companheirismo ao longo desses anos.

Aos meus pais (Josué e Catarina), minha avó (Helena) e minhas irmãs (Camila, Ana Carolina e Isabel) pelo grande esforço dedicado à minha formação, ensinamentos, dedicação e amor durante toda a minha vida.

À minha noiva, Jacqueline César, pelo amor, paciência e dedicação em todos esses anos.

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT.....	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS.....	15
1 INTRODUÇÃO	17
Referências.....	20
2 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA E MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ARGILOMINERAIS VIA INTERESTRATIFICAÇÃO EM SOLOS DE DOIS MANGUEZAIS BRASILEIROS.....	23
Resumo.....	23
Abstract.....	23
2.1 Introdução.....	24
2.2 Material e métodos.....	26
2.2.1 Caracterização ambiental das áreas estudadas.....	26
2.2.2 Procedimentos de amostragem.....	29
2.2.3 Preparação de amostras e procedimentos experimentais de DRX.....	31
2.2.4 Modelagem do DRX.....	32
2.2.5 Análise dos padrões não orientados de DRX e procedimentos de decomposição dos picos na região dos planos 060.....	34
2.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão com microanálise elementar por EDS (MET- EDS).....	35
2.2.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	36
2.2.8 Análise termogravimétrica e decomposição dos picos de curvas derivativas termogravimétricas.....	36
2.2.9 Espectroscopia Mössbauer.....	37
2.2.10 Extração e análise química da água intersticial.....	37
2.3 Resultados.....	38
2.3.1 Modelagem do DRX para a fração 2-0,2 μm	38
2.3.2 Modelagem do DRX para a fração < 0,2 μm	45
2.3.3 Número total calculado de camadas.....	53
2.3.4 Decomposição dos picos dos planos 060 em padrões não orientados de DRX.....	55
2.3.5 Espectroscopia Mössbauer.....	57

2.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão com microanálise elementar por EDS (MET-EDS).....	60
2.3.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	65
2.3.8 Análises termais e decomposição dos picos de das curvas termogravimétricas derivativas.....	69
2.3.9 Caracterização físico-química da água intersticial.....	75
2.4 Discussão.....	77
2.4.1 Correlação dos dados estruturais.....	77
2.4.2 Processos de transformação mineral.....	79
2.4.3 Diferenças entre os pontos amostrados.....	90
2.4.4 Condições geoquímicas da água intersticial e processos de transformação mineral.....	92
2.5 Conclusão.....	94
Referências.....	95
3 POR QUE ALGUNS SOLOS DE MANGUEZAIS SÃO CAULINÍTICOS? UM ESTUDO DE CASO COMPARATIVO ENTRE OS MANGUEZAIS DE SANTA CRUZ (ES) E CANANÉIA (SP), BRASIL.....	103
Resumo.....	103
Abstract.....	103
3.1 Introdução.....	106
3.2 Material e métodos.....	106
3.2.1 Condições ambientais e procedimentos de amostragem.....	106
3.2.2 Procedimentos de amostragem.....	109
3.2.3 Procedimentos experimentais para caracterização cristaloquímica das amostras.....	110
3.2.4 Extração, análise química da água intersticial e modelagem geoquímica.....	112
3.3 Resultados.....	114
3.3.1 Modelagem das amostras orientadas de DRX da fração 2-0,2 μm	114
3.3.2 Modelagem dos padrões orientados de DRX da fração < 0,2 μm	119
3.3.3 Número total de camadas calculado a partir da modelagem do DRX.....	124
3.3.4 DRX de amostras não orientadas e decomposição dos picos 060.....	126
3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão com análise elementar por EDS (MET-EDS).....	129
3.3.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	135
3.3.7 Análise termogravimétrica.....	139
3.3.8 Análise química da água intersticial.....	142
3.3.8 Estabilidade e formação dos minerais estimadas pelo <i>Phreeqc 3.2.1</i>	145

3.4 Discussão.....	147
3.4.1 Correlação entre os dados estruturais.....	147
3.4.2 Composição mineralógica e transformações minerais.....	149
3.4.3 Condições geoquímicas e formação dos minerais.....	154
3.4.5 Cristalinidade dos materiais continentais.....	158
3.5 Conclusão.....	159
Referências.....	161
4 CONCLUSÃO.....	166
Referências.....	168
ANEXO.....	170

RESUMO

Gênese de argilominerais em solos de manguezais brasileiros

Argilominerais são componentes abundantes nas frações $< 2 \mu\text{m}$ solos, com grande papel no controle de processos geoquímicos e de formação de solos. Nos manguezais brasileiros, apesar das caracterizações gerais já realizadas, há ausência de estudos cristaloquímicos detalhados que possam evidenciar mecanismos de formação/transformação envolvendo essas fases. Este trabalho se propõe, através de dois estudos comparativos, aprofundar a caracterização cristaloquímica das frações $2-0,2 \mu\text{m}$ e $< 0,2 \mu\text{m}$, sugerir processos de transformação envolvendo os argilominerais dos manguezais e entender quais atributos ambientais estão associados a essas transformações. Esta caracterização se baseia nas técnicas de modelagem de DRX, decomposição de picos 060 de padrões não-orientados de DRX, FTIR, espectroscopia Mössbauer, análises térmicas, análise química da água intersticial e modelagem geoquímica dos componentes químicos em solução. Os resultados, que serão detalhados nos capítulos 2 e 3, sugerem uma série de transformações minerais, via fases interestratificadas, que devem ter importantes implicações para a compreensão dos processos pedogenéticos envolvendo argilominerais, do seu papel no ciclo biogeoquímico dos elementos associados à sua gênese e relação indireta ou direta com componentes bióticos do ecossistema, que podem influenciar nas transformações que envolvem os minerais.

Palavras-chave: Transformações minerais; Filossilicatos; Interestratificados; Modelagem de DRX; Caracterização cristaloquímica

ABSTRACT

Clay minerals genesis in Brazilian mangrove soils

Clay minerals are ubiquitous components in $< 2 \mu\text{m}$ size fraction of soils, having an important role in the control of geochemical processes and soil genesis. Despite of the general characterizations performed in Brazilian mangroves soils there is a lack of a detailed crystal chemical study able to evidence mechanisms of formation/transformation of such minerals. This study aims (by two different comparative works) to enhance the crystal chemical characterization of mineral phases in the $2-0,2 \mu\text{m}$ and $< 0,2 \mu\text{m}$ size fractions of mangrove soils, suggesting the existence of mineral transformation involving clay phases and comprehending what environmental settings are related to these transformations. This characterization is based on XRD modelling of oriented patterns, peak fitting of 060 peaks in randomly XRD patterns, Mössbauer spectroscopy, thermal analysis, chemical analysis of soil pore water and geochemical modelling of inorganic soluble compounds. The results, which are described in chapters 2 and 3 indicate a sequence of mineral transformations, via mixed-layered clays, which may have important consequences for the comprehension of soil genesis processes involving clay minerals, their role in the biogeochemical cycles of structural elements of clays and a straight relationship with biotic components of mangrove ecosystem.

Keywords: Mineral transformations; Phyllosilicates; Mixed-layers; XRD modelling; Crystal chemical characterization

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.p.f.u.	átomos por fórmula unitária dos argilominerais (por $O_{10}(OH)_2$ para estruturas 2:1; por $O_5(OH)_4$ para caulinita)
CE	condutividade elétrica
DEQ	deslocamento quadrupolar dos espectros de Mössbauer
DI	deslocamento isomérico dos espectros de Mössbauer
DRX	difração de raios-X
DTG	primeira derivativa da curva de análise termogravimétrica
Eh	potencial redox
FTIR	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transformed infrared spectroscopy</i>)
H	entalpia de formação
IAP	produto da atividade iônica
IS	índice de saturação
I-S	interestratificado ilita-esmectita
K-I	interestratificado caulinita-ilita
Kps	constante do produto de solubilidade
K-S	interestratificado caulinita-esmectita
LMA	largura à meia altura
MET-EDS	microscopia eletrônica de transmissão com microanálise elementar por energia dispersiva
N_{max}	número máximo de camadas por domínio coerente
N_{med}	número médio de camadas por domínio coerente
TG	análise termogravimétrica
ΔH	variação da entalpia na reação de formação
λ	comprimento de onda
μ	coeficiente de absorção dos filossilicatos para comprimentos de ondas dos raios-X
σ	fator de orientação das partículas na lâmina orientada

LISTA DE SÍMBOLOS

dS/m	deciSiemens por metro
mV	milivolts
$^{\circ}2\theta$	graus 2 theta
mmol	milimol (10^{-3} mol)
nm	nanômetros (10^{-9} m)
μm	micrômetros (10^{-6} m)
Å	Angstrom (10^{-10} m)

1 INTRODUÇÃO

Manguezais são ecossistemas desenvolvidos nas zonas estuarinas, distribuídos pela região intertropical do planeta e severamente controlados pelas condições climáticas. São caracterizados pela elevada salinidade da água intersticial, decorrente da influência das marés e saturação hídrica permanentes. Esses ecossistemas possuem um número relativamente reduzido de espécies arbóreas associadas, capazes de suportar as condições extremas de elevada salinidade e ausência de oxigênio (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990). Apesar dessas especificidades, seu posicionamento na interface mar-continente transforma este ecossistema em importante elemento para a reprodução de espécies marinhas e continentais, além de influenciar a disponibilidade de nutrientes para os ecossistemas costeiros tropicais (LARA; DITTMAR, 1999).

Na costa brasileira, os manguezais ocupam aproximadamente 25.000 km² de área, desde o litoral dos estados de Santa Catarina ao Amapá, e têm grande importância para a manutenção dos ecossistemas costeiros adjacentes e para a sobrevivência de populações costeiras (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 2000). Contudo, estão seriamente ameaçados pela pressão das atividades humanas, especialmente nas zonas mais povoadas do litoral, o que justifica maior esforço científico para a compreensão do funcionamento desses ecossistemas, de modo que tais informações possam ser utilizadas como base para sua conservação em longo prazo.

A configuração do litoral brasileiro é dinâmica e tem sido modificada pelas alterações do nível do mar no Quaternário (SUGUIO et al., 1985), sendo os manguezais extremamente sensíveis a tais variações. Desde o final da última transgressão que atingiu a maior parte do litoral brasileiro, que teve seu máximo há aproximadamente 5.100 anos (SUGUIO et al., 1985; BITTENCOURT et al., 1979; COHEN et al., 2005), os manguezais têm se estabelecido nas zonas estuarinas e planícies de maré desenvolvidas após o recuo gradual da linha de costa e nas áreas protegidas por lagunas ou ilhas barreira (GUEDES et al., 2011). Na escala de tempo geológico são contemporâneos às últimas grandes modificações da linha de costa. De fato, a colonização do sedimento por espécies vegetais estabelecendo o ecossistema pode ser atual, datar de alguns anos ou no máximo algumas centenas de anos (SOUZA JÚNIOR et al., 2007; BEHLING; COHEN; LARA, 2001; COHEN et al., 2005).

Os solos de manguezais refletem as condições ambientais que controlam os processos físico-químicos dominantes e a existência das espécies adaptadas ao ecossistema. Elevadas quantidades de sais solúveis na água intersticial, condições subóxicas ou anóxicas na maior parte dos horizontes e altos teores de matéria orgânica (FERREIRA et al., 2007a),

cujas manutenção é favorecida pelas condições anaeróbicas predominantes, são características marcantes, apesar das variações associadas a fatores como clima (NÓBREGA et al., 2013; ALBUQUERQUE et al., 2014) as características geomorfológicas do estuário (FERREIRA et al., 2007c).

Apesar da ausência de pedalidade nos sedimentos depositados (agregação pouco desenvolvida) o entendimento de que o substrato dos manguezais é solo, e não simplesmente sedimento, foi retratado por Ferreira et al. (2007a) após a confirmação da existência de processos pedogenéticos específicos de formação. Os principais processos descritos são a adição de matéria orgânica, bioturbação, melanização, gleização e sulfidização, onde óxidos de Fe depositados pela sedimentação continental e sulfatos solúveis originados da água do mar são reduzidos em condições subóxicas e anóxicas por ação de microrganismos redutores, a fim de promover a decomposição de matéria orgânica em condições de anaerobiose. Como resultado, há maior formação de sulfetos de Fe (como a pirita) nas zonas mais saturadas, enquanto há reoxidação do Fe nos locais onde o potencial redox não é tão baixo. Tal processo é favorecido pelos altos teores de matéria orgânica, pela ação das raízes (depositando materiais orgânicos, liberando exsudatos para que os processos de redução ocorram em profundidade e promovendo a reoxidação nos horizontes superiores) e pela bioturbação promovida pela macrofauna (caranguejos, principalmente), que oxidam os horizontes inferiores e facilitam a reoxidação dos sulfetos de Fe e a precipitação de óxidos de Fe instáveis (FERREIRA et al., 2007b).

Além desses processos, centrais para a compreensão dos ciclos biogeoquímicos do Fe e S nos ecossistemas costeiros (NÖEL et al., 2013), enquadrados dentro dos processos gerais de formação de solos como transformações e translocações (SIMONSON, 1959), há outros processos decorrentes, como a adição de sedimentos continentais por deposição, perda de pequena parte dos sedimentos por elutriação durante as marés vazantes, a adição de materiais orgânicos pela vegetação e as transformações minerais (FERREIRA et al., 2007a). Este último processo é supostamente controlado pela precipitação e transformação de minerais no ambiente, sobretudo relacionados aos argilominerais presentes nas frações mais finas (SOUZA et al., 2008, 2010; VILHENA et al., 2010; ANDRADE et al., 2014).

Nos manguezais brasileiros há uma grande variedade de minerais que constituem a fração < 2 μm dos solos. Os principais argilominerais normalmente descritos são caulinita, illita, esmectita, vermiculita e interestratificado illita-esmectita (I-S) (MARIUS; ARCHANJO; LARQUE, 1997; PRADA-GAMERO et al., 2004; BEHLING; COSTA, 2004; VILHENA et al., 2010; SOUZA JÚNIOR et al., 2008, 2010; ANDRADE et al., 2014), ao lado de óxidos de

Fe, pirita e outros compostos sulfetados transitórios (OTERO et al., 2009) Além destes, há componentes de menor expressão na fração argila ($< 2 \mu\text{m}$), como gibbsita, quartzo, minerais do grupo do feldspato e até mesmo minerais do grupo do anfibólio (ANDRADE et al., 2014), provavelmente herdados da fração silte e apenas fisicamente alterados.

A maior parte dos trabalhos citados promoveu caracterizações gerais das assembleias minerais da fração $< 2 \mu\text{m}$, baseadas em análises experimentais de dados de padrões orientados de difração de raios-X (DRX) e caracterizações químicas gerais. As condições químicas da água intersticial também não foram estudadas, embora a composição da água intersticial dos solos de manguezais brasileiros seja relativamente bem conhecida a partir de outros estudos (OVALLE et al., 1990; LARA; DITTMAR, 1999; GRACE et al., 2008). Baseados nessas informações mais gerais, os processos sugeridos para a formação dos argilominerais envolvem, sobretudo, a precipitação direta de esmectita férrica das soluções saturadas (SOUZA JÚNIOR et al., 2010), processo também sugerido por Noël et al., (2013) para um manguezal no sul da Austrália.

Os trabalhos de Vilhena et al. (2010) e Andrade et al. (2014) sugerem, ainda, que uma provável alteração envolvendo caulinita herdada das zonas continentais adjacentes também deve ocorrer nos solos de manguezais, uma vez que as condições geoquímicas observadas no ambiente não favorecem a estabilidade termodinâmica do mineral (LINDSAY, 2001; TARDY; DUPLAY, 1994). A redução da intensidade dos picos basais da caulinita nos padrões orientados de DRX em manguezais do estado do Pará, quando comparados aos padrões dos solos continentais adjacentes é a principal evidência sugerida por Vilhena et al. (2010) para explicar uma possível alteração do mineral pós-deposição. Já Andrade et al. (2014) sugeriram a transformação gradual do mineral com base na composição química analisada por microscopia eletrônica de transmissão entre cristais de caulinita e esmectita.

O uso de modelagens dos dados estruturais, sobretudo relacionados aos padrões orientados e não orientados de DRX, pode ser uma ferramenta bastante útil para elucidar processos de formação/transformação envolvendo argilominerais com mais clareza. Além do mais, uma caracterização química mais detalhada também reforça a caracterização e dá mais subsídio para a interpretação dos processos.

Este trabalho se propõe a incrementar a caracterização das frações $2-0,2 \mu\text{m}$ e $< 0,2 \mu\text{m}$, obtidas de solos localizados em quatro manguezais do litoral brasileiro, cujas condições climáticas, geológicas e oceanográficas diferem bastante entre si. Embora não tratadas neste estudo, os principais atributos químicos e físicos destes solos já foram estudados por Andrade

et al. (2014) e podem ser verificados na tabela 1 do ANEXO. A maior parte dos solos é classificada como Gleissolo Tiomórfico, até o segundo nível categórico do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, com exceção do ponto 1 do manguezal de Santa Cruz, provavelmente classificado como Organossolo Tiomórfico.

Trata-se, portanto, de um estudo comparativo, dividido em dois capítulos, onde dados mineralógicos detalhados e as condições geoquímicas da água intersticial são comparadas. A caracterização cristaloquímica dos argilominerais dessa fração é inédita no nível de detalhamento proposto e permitirá abordar processos de formação/transformação envolvendo essas fases nas condições dos manguezais. Espera-se identificar quais fatores geoquímicos, geológicos e biológicos controlam direta ou indiretamente tais processos.

Além das informações novas, possivelmente úteis a futuros trabalhos envolvendo o comportamento de substâncias tóxicas no ambiente, os dados e as interpretações aqui gerados poderão melhorar a compreensão dos ciclos biogeoquímicos dos macroelementos associados à formação desses minerais, melhorando a compreensão do papel dos argilominerais na dinâmica dos ecossistemas costeiros associados aos manguezais, controlando a disponibilidade desses elementos a todos os processos bióticos e abióticos dos ecossistemas relacionados ao manguezal.

Referências

- ALBUQUERQUE, A.G.B.M.; FERREIRA, T.O.; NÓBREGA, G.N.; ROMERO, R.E.; SOUZA JÚNIOR, V.S.; MEIRELES, A.J.A.; OTERO X.L. Soil genesis on hypersaline tidal flats (apicum ecosystem) in a tropical semi-arid estuary (Ceará, Brazil). **Soil Research**, Clayton, v. 52, p. 140-154, 2014.
- ANDRADE, G.R.P.; AZEVEDO, A.C.; CUADROS, J.; SOUZA, V.S. JR., FURQUIM, S.A.C.; KIYOHARA, P.K., VIDAL-TORRADO, P. Transformation of kaolinite into smectite and Fe-illite in Brazilian mangrove soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 78, p. 655-672, 2014.
- 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.
- 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.

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.

GRACE, V.B.; MAS-PLA, J.; NOVAIS, T.O.; SACCHI, E.; ZUPPI, G.M. Hydrological mixing and geochemical process characterization in an estuarine/mangrove system using environmental tracers in Babitonga Bay, (Santa Catarina, Brazil). **Continental Shelf Research**, Amsterdam, v. 28, p. 682-695, 2008.

GUEDES, C.C.F.; GIANNINI, P.C.F.; SAWAKUCHI, A.O.; DEWITT, R.; NASCIMENTO, D.R. JR.; AGUIAR, V.A.P.; ROSSI, M.G. Determination of controls on Holocene barrier progradation through application of OSL data: the Ilha Comprida Barrier example, Southeastern Brazil. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 285, p. 1-16, 2011.

LARA, R.J.; DITTMAR, T. Nutrient dynamics in a mangrove creek (North Brazil) during the dry season. **Mangroves and Saltmarshes**, Amsterdam, v. 3, p. 185-195, 1999.

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

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

NÓBREGA, G.N.; FERREIRA, T.O.; ROMERO, R.E.; MARQUES, A.G.B. OTERO, X.L. Iron and Sulfur geochemistry in semi-arid mangrove soils (Ceará, Brazil). **Environmental Monitoring and Assessment**, Amsterdam, v. 185, p. 7393-7407, 2013.

NÖEL, V.; MARCHAND, C.; JUILLOT, F.; ONA-NGUEMA, G.; VIOLLIER, O.; MARAKOVIC, G.; OLIVI, L.; DELBES, L.; GELEBART, F.; MORIN, G. EXAFS analysis of iron cycle in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 136, p. 211-228, 2013.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O.; HUERTA-DÍAZ, M.A.; PARTITI, C.S.M.; SOUZA, V.S. JR.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia – SP, Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 148, p. 318-335, 2009.

OVALLE, A.R.C.; REZENDE, R.C.; LACERDA, L.C.; SILVA, C.A.R. Factors affecting the Hydrochemistry of a Mangrove Tidal Creek, Sepetiba Bay, Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Hull, v. 31, p. 639-650, 1990.

PRADA-GAMERO, R.M.; VIDAL-TORRADO, P.; FERREIRA, T.O. Mineralogia e Físico-química dos solos de mangue do Rio Iriri no Canal de Bertioga (Santos, SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 233-244, 2004.

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

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

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

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.

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.

TARDY, Y.; DUPLAY, J. Stability fields of smectites and illites including glauconites as a function of temperature and chemical composition. In: WOLF, K.H.; CHILINGARIAN, G.V. (Ed.). **Diagenesis, IV**. Amsterdam: Elsevier Science, 1994. chap. 5, p. 95-132. (Developments in Sedimentology, 51).

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.

2 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA E MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE ARGILOMINERAIS VIA INTERESTRATIFICAÇÃO EM SOLOS DE DOIS MANGUEZAIS BRASILEIROS

Resumo

Argilominerais são importantes componentes das frações $< 2 \mu\text{m}$ de solos de manguezais, exercendo papel preponderante em processos pedogenéticos e no controle das características geoquímicas do ambiente. Neste estudo, a caracterização mineralógica detalhada de duas frações ($2-0,2 \mu\text{m}$ e $< 0,2 \mu\text{m}$) dos solos de manguezais de dois pontos da costa bastante distintos (Bragança, Pará; Acaraú, Ceará) foi realizada, a partir de técnicas como a modelagem de padrões orientados de DRX, decomposição de picos 060 de padrões de DRX não orientados, MET-EDS, FTIR e espectroscopia Mössbauer. A água intersticial foi extraída e analisada quimicamente. Os resultados demonstram a existência de assembleias mineralógicas complexas, especialmente na fração $< 0,2 \mu\text{m}$, compostas por vários argilominerais interestratificados de composição complexa e com altos teores de Fe octaedral. Caulinita-esmectita (K-S) está presente nas duas frações, em uma faixa extensa de composições (K-S 96-99% de caulinita, K-S 70-90% de caulinita, K-S predominantemente esmectítica), o que sugere uma transformação gradual de caulinita detrital herdada do continente em esmectita férrica. Ilita-esmectita (I-S) também está presente na fração mais fina, embora ilita pura seja mais abundante na fração $2-0,2 \mu\text{m}$, sobretudo no manguezal de Acaraú. Os teores de Fe^{2+} dessa fase e possivelmente de NH_4^+ são elevados, o que indica uma transformação a partir da esmectita que envolve a redução microbiana do Fe octaedral seguida da fixação de cátions como K^+ e NH_4^+ da solução, levando à ilitização das camadas esmectíticas. Esta última etapa do processo de transformação é mais evidente em Acaraú, em função da deposição de minerais 2:1 advindos de zonas continentais semiáridas. A caracterização mineralógica detalhada e as condições da água intersticial, rica em cátions básicos, silício, cloretos e ferro (menos propícia à estabilidade da caulinita), indicam que os processos de transformação de caulinita para esmectita e de esmectita para ilita ocorrem nos dois tipos de manguezais, independentemente das condições ambientais, e envolvem processos de dissolução parcial de caulinita (em zonas de maiores desordens nos planos basais e bordas dos cristais) e recristalização pontual de domínios esmectíticos nos cristais de caulinita. Essas reações, à medida que evoluem, passam a se caracterizar como reações de estado-sólido, onde as modificações estruturais envolvem rearranjo de átomos em volumes limitados do *lattice* e a difusão pela estrutura através da entrecamada hidratada dos minerais, sem a ruptura de grandes volumes dos cristais.

Palavras-chave: Filossilicatos; Caulinita-esmectita; Ilita-esmectita; Ilita férrica; Interestratificados; Redução do Fe

Abstract

Clay minerals are important components of $< 2 \mu\text{m}$ size fraction of mangrove soils, having an important role in pedogenesis and controlling the geochemical processes in this ecosystem. In this study, the detailed mineralogical characterization of two size fractions ($2-0,2 \mu\text{m}$ and $< 0,2 \mu\text{m}$) of mangrove soils in two sites of Brazilian coast with very different environmental settings (Bragança, Pará State; Acaraú, Ceará State) was carried out. XRD

modelling of oriented patterns, peak-fitting of 060 peaks in randomly oriented XRD patterns, MET-EDS, FTIR, Mössbauer spectroscopy and chemical analysis of waterpore were the techniques employed. The results indicate the existence of complex mineral assemblages, mainly in the $< 0,2 \mu\text{m}$ size fraction, where several mixed-layered phases with high contents of octahedral Fe are found. Kaolinite-smectite (K-S) phases are widespread in the two analysed fractions in an extensive range of composition (K-S 99-96% of kaolinite, K-S 70-90% of kaolinite, K-S predominantly smectitic), what suggests a gradual transformation from detrital kaolinite into Fe-rich smectite. Illite-smectite is also present in $< 0,2 \mu\text{m}$ fraction, although discrete Fe-rich illite is more abundant in $2-0,2 \mu\text{m}$ fraction, specially in Acaraú mangrove. High contents of Fe^{2+} and possibly of NH_4^+ were detected, suggesting a transformation from smectite involving the microbial reduction of octahedral Fe followed by fixation of K^+ and NH_4^+ from soil solution, via illitization of smectite layers. This last step of the transformation is more evident in Acaraú mangrove where the deposition of 2:1 clays inherited from inland semiarid areas enhance the process. The detailed structural characterization and the chemical conditions of the waterpore, rich in Si, basic cations and soluble Fe (where kaolinite must be unstable) indicate that transformations described take place in both environmental settings. It encompass a partial dissolution of kaolinite crystals and a subsequent punctual recrystallization of smectite domains (in highly disordered zones of basal plans and crystal edges). As the transformations proceeds, the reactions become solid-state transformations, where structural modifications are constrained to confined volumes within the crystals, via atoms rearrangement in the lattice and diffusion through hydrated interlayer region of clay minerals, without the total breaking of huge volumes of clay crystals.

Keywords: Phyllosilicates; Kaolinite-smectite illite-smectite; Fe-illite; Mixed-layers; Fe reduction

2.1 Introdução

A formação autigênica de argilominerais nas frações finas de solos de manguezais é relativamente pouco compreendida em função das complexidades estruturais dos minerais presentes e da dinâmica geoquímica do ambiente. Entretanto, esses componentes têm papel fundamental nos processos químicos e físicos dos solos nos processos pedogenéticos e na interação com potenciais substâncias poluentes (PREDA; COX, 2003). Além do mais, processos de formação de argilominerais em ambientes estuarinos podem modificar a ciclagem dos elementos na interface mar-continente (MICHALOPOULOS; ALLER, 1995; 2004).

As condições ambientais dos manguezais são bastante dinâmicas devido ao posicionamento desses ambientes na interface entre mar e continente (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990), os altos teores de materiais orgânicos, as condições redutoras dominantes na maior parte dos solos (OTERO et al., 2006, 2009; FERREIRA et al., 2007a) e alta influência geoquímica da água do mar, condicionando altas salinidades (GRACE et al.,

2008). Esse contexto torna os manguezais um ambiente bastante peculiar para a formação de argilominerais de composição complexa.

A combinação de métodos de modelagem dos padrões orientados de difração de raios-X (DRX) e métodos químicos/espectroscópicos tem se mostrado bastante elucidativa para caracterizar detalhadamente as assembleias das frações finas de solos (VINGIANI et al., 2004; HUBERT et al., 2009, 2012; DUMON et al., 2014), auxiliando decisivamente nas interpretações relacionadas aos processos pedogenéticos. Nos manguezais brasileiros, apesar das diversas caracterizações existentes (MARIUS; ARCHANJO; LARQUE, 1997; FARIA; SANCHEZ, 2001; BEHLING; COSTA, 2004; SOUZA JÚNIOR et al., 2008, 2010; VILHENA et al., 2010; ANDRADE et al., 2014), a aplicação combinada de técnicas avançadas de caracterização para os argilominerais é ausente.

A fração $< 2 \mu\text{m}$ dos solos de manguezais brasileiros apresenta composição complexa, incluindo caulinita, esmectita, vermiculita, ilita e interestratificados como principais grupos de argilominerais (SOUZA JÚNIOR et al., 2008; VILHENA et al., 2010; ANDRADE et al., 2014). Outros minerais também estão presentes em quantidades elevadas, como óxidos de Fe^{3+} nas camadas superficiais oxidadas, e pirita e outros sulfetos de Fe transitórios nas camadas subsuperficiais sob condições redutoras (FERREIRA et al., 2007a; OTERO et al., 2009; NÖEL et al., 2013). Em menores quantidades são observados minerais como gibbsita (MARIUS; ARCHANJO; LARQUE, 1997), quartzo, feldspato e mesmo anfibólios (SOUZA JÚNIOR et al., 2008; ANDRADE et al., 2014). Nesse cenário, é provável que processos de herança e transformação envolvendo interestratificação na formação dos argilominerais de natureza complexa ocorram.

Partindo da hipótese que as condições geoquímicas da água intersticial favorecem a estabilidade de argilominerais 2:1, em detrimento da caulinita, foram aplicadas técnicas de modelagem de padrões orientados de DRX e uma caracterização cristaloquímica detalhada dos argilominerais nas frações $2-0,2 \mu\text{m}$ e $< 0,2 \mu\text{m}$ de solos de dois manguezais brasileiros sob condições climáticas, geológicas e oceanográficas distintas. A água intersticial dos solos foi também amostrada, com determinação dos elementos principais, para verificar as condições geoquímicas predominantes.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Caracterização ambiental das áreas estudadas

Os dois manguezais estudados encontram-se em condições climáticas e geológicas bastante distintas. O primeiro manguezal está na região norte da costa brasileira, na península de Bragança (município de Bragança, estado do Pará) (Figura 1.1 A). A região vem sendo intensamente estudada nas duas últimas décadas (ver referências adiante) e faz parte de uma das mais extensas áreas de manguezais do país e do mundo, as chamadas “falsas rias”, onde o regime de macromarés (até 5 m) condiciona a formação de extensas planícies de maré onde se desenvolvem os manguezais (EL-ROBRINI et al., 2006). O grande aporte de água doce dos rios da região é um fator que contribui para a manutenção de florestas de grande porte, dominadas por espécies do gênero *Rizophora* spp. e *Avicenia* spp. (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 1990) (Figura 2.1A).

Os sedimentos que conformam este manguezal se depositaram apartir de 5.000 anos (BEHLING; COHEN; LARA, 2001; COHEN et al., 2005) após um período de regressão gradual da linha de costa, posterior à grande transgressão que atingiu o litoral brasileiro (SUGUIO et al., 1985). Sua formação foi condicionada principalmente pela deposição de sedimentos continentais oriundos de solos desenvolvidos a partir de materiais Terciários do Grupo Barreiras (COHEN et al., 2005). O clima é classificado como Ams' segundo Köppen (tropical úmido com chuvas de verão-outono), com média de temperatura de 32,8°C e precipitação média anual de 2500 mm.

As altas temperaturas e precipitações ao longo do ano, também nas áreas continentais adjacentes, levam à predominância de solos em estágio avançado de intemperismo, tais como Latossolos, Argissolos e Plintossolos (BRASIL, 2008a), que normalmente possuem grandes quantidades de caulinita e proporções medianas de óxidos de Fe e Al (VILHENA et al., 2010). Apesar da grande predominância geológica do Grupo Barreiras na região, há também no município afloramentos de rochas plutônicas de origem Pré-Cambriana (BRASIL, 2008b), que provavelmente contribuem com minerais formados nessas condições, como mica e feldspato, que se concentram nas frações grossas dos solos de manguezais (ANDRADE, 2010).

O segundo manguezal amostrado é o de Acaraú (município de Acaraú, CE), em condições bastante distintas do primeiro (Figura 2.1B). Ele está posicionado na costa semiárida do litoral brasileiro (MORAIS et al., 2006), que se estende até o litoral do Rio

Grande do Norte. O clima na região é As' (tropical com chuvas de outono) segundo a classificação de Köppen, temperatura média anual de 25°C, precipitação média anual de 1032 mm e seca pronunciada entre os meses de junho e janeiro, onde as taxas de evaporação superam a precipitação, induzindo o aumento da salinidade em manguezais e lagunas na região litorânea (MORAIS et al., 2006; ALBUQUERQUE et al., 2014). Embora o clima não seja semiárido por definição, o contexto climático macrorregional e o grande déficit hídrico em boa parte do ano tornam as condições locais bastante distintas do manguezal de Bragança.

A bacia do rio Acaraú drena uma grande área continental na qual se encontram diversos materiais geológicos de origem distintas, como rochas ácidas plutônicas Pré-Cambrianas, rochas básicas de origem Cretácea, as formações Terciárias associadas ao Grupo Barreiras (mais próximo do litoral) e áreas com predominância de sedimentos Quaternários inconsolidados. Em relação à natureza dos sedimentos, a principal característica associada à bacia do Acaraú é a grande quantidade de materiais formados em condições de baixo intemperismo, devido ao clima semiárido (Bsw'h', segundo Köppen, semiárido quente e seco com chuvas de verão-outono). Os solos encontrados nessa bacia hidrográfica, especialmente no interior, são característicos de ambientes de baixo grau de intemperismo, como Luvissolos, Planossolos, Neossolos e Vertissolos. Já no litoral, onde o clima é mais úmido e há predomínio dos tabuleiros costeiros ocorre um predomínio de Latossolos e Argissolos (BRASIL, 1973). Consequentemente, há grande aporte de minerais 2:1 de origem continental depositados na área estuarina do delta do Acaraú, onde se desenvolvem os manguezais (ANDRADE et al., 2014).

Figura 2.1 - Localização dos manguezais amostrados neste estudo. (A) Manguezal de Bragança (PA), com a localização aproximada dos pontos amostrados (BR1 e BR2); (B) Manguezal de Acaraú (CE), com a localização dos dois pontos amostrados (AC1 e AC2)

Figura 2.2 – (A) Aspectos gerais do ponto BR1, no manguezal de Bragança; (B) Amostragem de solos no ponto BR2, no manguezal de Bragança, com trado para solos inundados; (C) Aspecto geral do manguezal de Acaraú, no litoral cearense; (D) Amostragem de solos para extração de água intersticial no ponto AC1, no manguezal de Acaraú, com trado especial para este tipo de coleta

2.2.2 Procedimentos de amostragem

Dois pontos por manguezal foram amostrados, considerando-se a dinâmica de sedimentação nos manguezais (nenhum procedimento de datação foi realizado neste trabalho). No manguezal de Bragança (Figura 2.1), O ponto BR1 está na região mais interna do manguezal e próxima ao continente (Figuras 2.1A e 2.2A), onde os sedimentos provavelmente estão sendo depositados há mais tempo, enquanto o ponto BR2 está em uma região mais adjacente (Figuras 2.1A e 2.2B), cuja deposição deve ser mais recente. Este critério se baseia no modelo de evolução da península (COHEN et al., 2005), em que a sedimentação se iniciou nas partes adjacentes ao continente, do centro para as laterais, avançando na direção do mar à medida que a linha de costa regrediu nos últimos 5.000 anos.

Tabela 2.1 - Abreviaturas e coordenadas dos pontos amostrados, nos dois manguezais

Abreviaturas e coordenadas dos pontos amostrados			
Manguezal	Abreviatura	Coordenadas	
Bragança (PA) - P1	BR1	S 00° 57' 55.5"	W 46° 44' 07.6"
Bragança (PA) - P2	BR2	S 00° 49.688'	W 46° 36.607'
Acaraú (CE) - P1	AC1	S 02° 50. 105'	W 40° 05. 596'
Acaraú (CE) - P2	AC2	S 02° 50' 57.9"	W 40° 4' 42.3"

Em Acaraú, os dois pontos se encontram em situações distintas em relação à proximidade dos materiais continentais adjacentes. O ponto AC1 (Figuras 2.1B e 2.2C) se encontra mais próximo à linha de costa e, portanto, mais distante da influência dos sedimentos continentais do Barreiras. Já o ponto AC2 (Figuras 2.1B e 2.2D) está localizado em área próxima aos sedimentos continentais, sendo esperadas evidências de maiores quantidades de sedimentos continentais depositados, sobretudo caulinita (ALBUQUERQUE et al., 2014), em relação aos sedimentos advindos de áreas mais interiores da bacia do rio Acaraú.

A amostragem foi efetuada utilizando o trado para solos inundados (exemplo na Figura 2.2B), que permite a extração de até 90 cm de coluna útil para análise. Em cada ponto analisado, três subamostras foram retiradas, para constituir uma única amostra composta. Sete profundidades foram coletadas para as análises: 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60 e 60-80 cm. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e fechadas com o cuidado de extrair o máximo de ar. Do campo ao laboratório, foram transportadas em caixa térmica de isopor com gelo, em temperatura próxima a 4°C e 6°C, diminuindo a oxidação de sulfetos e de Fe^{2+} a óxidos/oxihidróxidos de Fe^{3+} (FERREIRA et al., 2007a).

As amostras para extração de água intersticial foram retiradas do solo com trado semelhante (exemplo na Figura 2.2 D), mas de menor extensão (50 cm) e com abertura interna para a introdução de um tubo de PVC com comprimento semelhante e diâmetro de 5 cm. Após introdução do trado no solo, o cano foi inserido na abertura do equipamento e fechado com uma tampa de borracha para não permitir entrada de ar (criação de vácuo) o que evita a perda da amostra na retirada da coluna, de aproximadamente 40 cm de amostra. Cinco subamostras de cada ponto amostrado aleatoriamente, em um raio de 20 m, constituíram uma amostra (elas foram analisadas separadamente, na forma de repetições). Cinco profundidades foram coletadas: 0-5, 5-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm, sendo estas as que apresentam variações mais significativas em relação ao pH e Eh (OTERO et al., 2006). Os canos fechados com tampas de PVC em ambas as extremidades foram transportados em posição vertical, em caixas térmicas de isopor com gelo em temperatura próxima a 4°C e 6°C.

Os valores de pH e Eh foram medidos em campo (equipamento *Hanna HI 98121*), para evitar modificações significativas nos valores durante o transporte das amostras, após equilíbrio entre os sensores e as amostras retiradas com o trado. O Eh foi determinado em potenciômetro de óxido-redução (ORP), com eletrodo de platina, sendo os valores corrigidos com a adição do valor do eletrodo de referência de calomelano (+ 244 mV). O pH foi determinado pelo mesmo equipamento, por meio de eletrodo de vidro e calibração nos valores de pH igual a 4,0 e 7,0.

2.2.3 Preparação de amostras e procedimentos experimentais de DRX

Os procedimentos experimentais foram conduzidos no Laboratório de Mineralogia de Solos da ESALQ-USP. O preparo de amostras seguiu os procedimentos descritos por Jackson (1979), incluindo a remoção da matéria orgânica com H_2O_2 (30% v/v) a frio. Óxidos de Fe foram removidos por meio da redução com ditionito de sódio seguida de eliminação com solução de citrato-bicarbonato de sódio (MEHRA; JACKSON, 1960). Após o peneiramento da fração areia (53-2000 μm), a fração argila (< 2 μm) foi separada do silte (2-53 μm) por sedimentação em meio dispersante (Na_2CO_3 0,1 g L^{-1}). A fração < 2 μm foi posteriormente separada em outras duas frações, 2-0,2 μm e < 0,2 μm , por meio de sucessivas centrifugações a 4.100 rpm por 20 minutos, em centrífuga *Sorvall RC 5C Plus*. As duas frações foram saturadas com Mg (MgCl_2 1 mol L^{-1}) e o excesso de cloretos eliminado após sucessivas lavagens com etanol (95% v/v) ou uso de membranas nanoporosas (*DWCO 1000*) em água ultrapura por até 5 dias. As amostras foram consideradas prontas para o DRX após testadas negativamente com AgCl 0,1 mol L^{-1} .

Montagens orientadas para as duas frações foram confeccionadas a partir de 100 mg de amostras preparadas para as duas frações, diluídas em 5 ml de água deionizada. A suspensão foi submetida à dispersão ultrassônica (30 kHz, 30-90 s), com o objetivo de eliminar possíveis agregados de material que dificultam a orientação. Após este tratamento, a suspensão foi cuidadosamente pipetada sobre lâmina de vidro e seca ao ar por uma noite. Essas amostras foram submetidas ao DRX e posteriormente glicoladas em atmosfera saturada com etileno glicol, a 60°C por 16 horas.

Somente amostras glicoladas foram utilizadas para as modelagens com o programa ClaySIM (ver item 2.2.4), uma vez que amostras secas ao ar saturadas com Mg não produziram bons ajustes. A sequência de tratamentos térmicos normalmente realizados para

confirmar a presença de caulinita, clorita e vermiculita com hidróxido entrecamada (VHE) não foi realizada, pois amostras dos mesmos manguezais já haviam sido submetidas ao mesmo teste, confirmando somente a existência de caulinita e a ausência de minerais do grupo da clorita (ANDRADE et al., 2014).

As amostras foram analisadas em DRX *Rigaku Miniflex II*, nas seguintes condições experimentais: 30 kV e 15 mA, monocromador secundário de grafite, anodo de Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), passo de $0,02^\circ 2\theta$, velocidade de varredura de 5 segundos/ passo e intervalo de varredura de 3 a $30^\circ 2\theta$. O compensador automático de intensidade para baixos ângulos 2θ (*automatic slit compensator*) foi utilizado, mas os valores de intensidade foram corrigidos para valores teóricos sem o dispositivo (MOORE; REYNOLDS, 1997), de modo a facilitar o procedimento de modelagem.

2.2.4 Modelagem do DRX

A modelagem de padrões orientados glicolados de DRX foi realizada com o programa de computador ClaySIM, que segue os mesmos princípios de cálculo desenvolvidos por Reynolds (1985) para o programa *Newmod* e por Reynolds e Reynolds (1996) para o *Newmod II*. Além das informações físicas e instrumentais relacionadas ao DRX, que controlam o efeito instrumental nos traços de DRX, este programa calcula a intensidade real produzida por fases puras a interestratificadas, a posição real e a largura à meia altura dos picos produzidos por interestratificados ordenados ou não-ordenados e por fases de composição pura. O efeito das características cristaloquímicas como Fe octaedral, K na entrecamada e número de camadas por domínio coerente podem também ser introduzidos nos cálculos. Por fim, o programa possibilita a quantificação de cada fase, pura ou interestratificada, através da ferramenta “mixer”. Os detalhes matemáticos relacionados ao procedimento de modelagem são extensos e complexos, sendo amplamente discutidos e detalhados em Reynolds (1980) e Moore e Reynolds (1997).

O efeito instrumental é modelado através da inserção dos seguintes parâmetros: comprimento de onda λ (anodo), raio do goniômetro, *Soller slit* e *slit* divergente, dimensão da lâmina de vidro usada e intensidade experimental de uma amostra de referência de quartzo. O coeficiente de absorção para o anodo de Cu utilizado (μ^*) e o fator de orientação das amostras (σ^*) também são considerados. Este fator de orientação é definido como o desvio padrão de

um ângulo de 0° (camadas depositadas perfeitamente paralelas à lâmina usada durante o experimento) em uma distribuição gaussiana (MOORE; REYNOLDS, 1997).

Nas amostras da fração 2-0,2 μm a presença de picos dos planos 020 e 11 de baixa intensidade ($\sim 20^\circ 2\theta$) indica que as amostras não se encontram perfeitamente orientadas. Portanto, foi utilizado um valor de 18 para σ^* , enquanto nas amostras da fração $< 0,2 \mu\text{m}$ foi utilizado um valor de 12 devido à provável orientação perfeita (MOORE; REYNOLDS, 1997). Os outros parâmetros foram mantidos nas seguintes condições: $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, raio do goniômetro de 15 cm, slit divergente de 1,25 mm, *Soller* slit 1 em 5° , *Soller* slit 2 em $2,5^\circ$, comprimento da amostra de 4 cm, intensidade do padrão de quartzo de 30.000 cps e μ^* fixo em 45.

As modelagens foram iniciadas com uma fase rica em caulinita (picos 001 a $\sim 7,15 \text{ \AA}$ e 002 em $3,58 \text{ \AA}$), fases ricas em illita (~ 10 - $10,4 \text{ \AA}$ para 001, $5 \text{ \AA}$ para 002 e $3,33$ - $3,40 \text{ \AA}$ para o pico 003) e uma fase expansiva rica em esmectita. Após a tentativa de inserção de fases puras, outros minerais foram introduzidos de modo a produzir fases interestratificadas capazes de simular a posição, intensidade e largura dos picos experimentais.

Apenas as fases interestratificadas caulinita-esmectita ricas em esmectita foram modeladas com caulinita, apesar da existência dessa fase nos solos de manguezais. O mineral 1:1 serpentina foi introduzido nas modelagens devido à alta relação entre as intensidades dos picos 001 e 002, uma evidência da presença de Fe na lâmina octaedral do mineral (DUDEK, CUADROS; FIORE, 2006). Fases interestratificadas ricas em caulinita foram introduzidas como serpentina e os teores de Fe controlados para simular a relação dos picos basais 001/002. Os teores foram extrapolados para caulinita por meio de estimativas empíricas, como descrito em Dudek, Cuadros e Fiore (2006). Esse procedimento foi necessário porque o programa não possibilita a introdução de Fe octaedral em caulinita.

A maior parte dos padrões apresentou os picos 003 da illita/005 da esmectita ($3,33 \text{ \AA}$ e $3,40 \text{ \AA}$, respectivamente) de baixa intensidade, que é parcialmente controlada pelos átomos de K e Fe na entrecamada de illita. Os melhores ajustes foram obtidos com valores de K^+ bem inferiores a $0,8$ - $0,7 \text{ a.p.f.u.}$, o número comumente associado à illita pura (NEWMAN; BROWN, 1987). Os átomos restantes da estrutura foram assumidos como amônio (NH_4^+).

Outros parâmetros cristaloquímicos considerados nas modelagens foram: Fe octaedral, K na entrecamada das fases associadas a illita, número médio (N_{med}) e máximo (N_{max}) de camadas por domínio coerente (controle da largura do pico), posição dos picos 001 das fases,

ordenamento das camadas dos diferentes minerais na fase interestratificada (parâmetro R) e o cátion presente no complexo de troca.

O procedimento de modelagem foi iniciado com a escolha de fases simples ou interestratificadas, seguido do ajuste dos parâmetros físicos e cristaloquímicos mencionados acima. Apenas as amostras glicoladas foram modeladas, devido à grande quantidade de fases expansivas presentes, que não foram devidamente representadas nas amostras saturadas com Mg e secas ao ar. As fases introduzidas foram salvas separadamente no programa e posteriormente combinadas através da ferramenta “mixer” com o objetivo de simular o padrão experimental, possibilitando ainda a quantificação das mesmas.

2.2.5 Análise dos padrões não orientados de DRX e procedimentos de decomposição dos picos na região dos planos 060

As análises para os padrões não-orientados (montagens em pó) foram realizadas no mesmo equipamento de DRX *Rigaku Miniflex II*. Aproximadamente 1,5 g de material foi cuidadosamente depositado em um porta-amostra metálico e fixado de modo a não produzir orientação preferencial. As amostras foram lidas no intervalo de 59 a $64^{\circ} 2\theta$, passo de $0,02^{\circ} 2\theta$ e velocidade de varredura de 55 s/passos. Esses critérios foram usados para minimizar a relação ruído/sinal e produzir picos de ótima resolução, necessários para a decomposição matemática. As demais condições físicas descritas no item anterior foram mantidas no DRX.

O procedimento de decomposição foi executado no *The Natural History Museum* de Londres, Reino Unido, com o programa *GRAMS/Galactica 3.2*. Primeiramente, a linha de base dos padrões experimentais foi corrigida através da aplicação de funções cúbicas. Em alguns padrões com linhas de base mais suaves, essa etapa não foi necessária, usando-se uma função linear. A deconvolução dos picos, para verificar os máximos nas curvas, foi testada, mas não produziu bons resultados. Pequenos ruídos foram reconhecidos erroneamente como picos e, desse modo, a decomposição foi feita diretamente a partir do ajuste com curvas Gaussianas, com posições baseados nos dados de Brindley e Brown (1980) para os picos da região dos planos 06,33 de amostras padrão dos minerais. A posição exata, a largura à meia altura e a área de cada pico foram obtidas para a realização dos procedimentos de quantificação (ver parágrafo abaixo). Estes dados se encontram nas Tabelas 2 e 3 do item ANEXO deste trabalho.

A quantificação de componentes di e/ou trioctaedrais foi efetuada com base nos cálculos descritos por Deocampo et al. (2009). A área dos picos ajustados foi usada para descrever a

proporção de cada componente nas amostras. Contudo, os picos no intervalo 1,52-1,53 Å são intensamente influenciados pela presença de Fe octaedral, em função da absorção e fluorescência dos átomos de Fe pela radiação $\text{CuK}\alpha$ (MOORE; REYNOLDS, 1997). Por essa razão, Deocampo et al. (2009) estimaram que a real proporção desses componentes pode ser sub ou superestimada entre 17% e 57% nos filossilicatos ricos em Fe, e estes possíveis erros serão considerados na interpretação dos resultados.

2.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão com análise elementar por EDS (MET-EDS)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão com microanálise elementar por EDS (MET-EDS) foram realizadas para amostras das profundidades de 0-5, 20-30 e 60-80 cm com o objetivo de investigar a composição elementar de cristais individuais de modo a possibilitar o cálculo das fórmulas químicas dos minerais. Suspensões contendo material $< 2 \mu\text{m}$ (em solução dispersante de Na_2CO_3 $0,1 \text{ g L}^{-1}$) foram obtidas após o preparo para DRX (JACKSON, 1979; ver item 2.2.3), após a remoção de matéria orgânica e óxidos de Fe. As amostras foram diluídas e dispersas em equipamento de ultrassom e depositadas sobre filme de C em tela de Cu como porta amostra. Um microscópio eletrônico de transmissão *Philips CM-200* foi usado para visualização de cristais e obtenção de imagens e padrões de difração eletrônica. As análises elementares foram obtidas por meio de um sistema de EDS da marca EDAX (40 s por cristal, a fim de minimizar a perda de álcalis) (VAN DER PLUIJM; LEE; PEACOR, 1988). Essas análises foram executadas no laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

As determinações elementares foram usadas para o cálculo das fórmulas químicas dos cristais individuais de acordo com o método descrito em Moore e Reynolds (1997), com base em $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ou átomos por fórmula unitária (a.p.f.u.) para argilominerais 2:1. Átomos de Si foram posicionados na lâmina tetraedral e as demais posições foram preenchidas com átomos de Al, até o valor de 4,0 a.p.f.u. Os demais átomos de Al, Fe (considerado como Fe^{3+}) e Mg foram alocados na lâmina octaedral, até um valor máximo entre 2,0 e 2,2 a.p.f.u. Os átomos de K, Na e Ca foram posicionados na entrecamada, balanceando a carga negativa da camada.

2.2.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram efetuadas em amostras selecionadas das frações 2-0,2 μm e < 0,2 μm , de modo a incrementar a caracterização química e estrutural dos minerais presentes nas amostras e verificar modificações associadas à interestratificação nas amostras. Aproximadamente 1 mg de amostra em pó foi moída e misturada com 200 mg do sal anidro KBr, em almofariz de ágata. Pastilhas na proporção 0,5 g de material/100 mg de KBr foram obtidas após prensagem, e desidratadas em dessecador por uma noite (RUSSEL; FRASER, 1996). As amostras foram lidas em espectrômetro de infravermelho *Perkim-Elmer Spectrum 1000*, em modo absorção, nas seguintes condições: intervalo de varredura de 400-4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} , acumulação de 32 varreduras e intervalo de 1 cm^{-1} . Esse procedimento foi efetuado na Embrapa Instrumentação Agrícola, em São Carlos (SP).

2.2.8 Análise termogravimétrica (TG) e decomposição dos picos de curvas derivativas de termogravimetria (DTG)

As análises termais de amostras selecionadas das duas frações com o objetivo de incrementar a caracterização estrutural das fases identificadas por DRX. Os procedimentos foram realizados no Departamento de Ciências Ambientais da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Diadema (SP). Aproximadamente 10 mg de material foram aquecidos em cadinhos de Al_2O_3 na faixa de 20°C a 1050°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min e em fluxo de N_2 , em equipamento *Shimadzu DTG- 60H*. Gráficos de perda de massa (análise termogravimétrica, TG) foram montados e a primeira derivada das curvas (DTG) obtidas para melhorar a visualização dos máximos associados a eventos de perda de água de hidratação e água estrutural.

As curvas de DTG foram decompostas a partir do programa *GRAMS /Galactica 3.2*. A linha de base das curvas foi corrigida com a aplicação de funções de quinta ordem. O processo de deconvolução não foi possível em função da alta relação ruído/sinal das curvas experimentais. As curvas foram, então, diretamente decompostas com a introdução de curvas Gaussianas ajustadas, considerando a posição típica das curvas de desidroxilação descritas em literatura para amostras puras (MACKENZIE, 1957; DRITS; BESSON; MULLER, 1995; HELLER-KALLAI; ROZENDALL, 1980). A posição, largura à meia altura e área dos picos

ajustados foram considerados para descrever os eventos de desidroxilação característicos de cada fase mineral. Esses dados são descritos na Tabela 4 da seção ANEXO deste trabalho.

2.2.9 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi usada em amostras selecionadas para a determinação da proporção de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. As amostras foram realizadas no Instituto de Física da USP, em temperatura ambiente, utilizando espectrômetro com aceleração convencional constante e uma fonte de Rh (^{57}Co). O material das duas frações ($2-0,2\ \mu\text{m}$ e $< 0,2\ \mu\text{m}$) foi prensado entre duas placas de acrílico, de modo a atingir densidade de $10\ \text{g cm}^{-2}$. Os ajustes dos espectros serão detalhados nos resultados, sendo as curvas calibradas a partir de amostras de Fe metálico padrão. As determinações de Fe^{2+} foram usadas para o cálculo das fórmulas químicas dos cristais analisados por MET-EDS (item 2.2.6), considerando as proporções de Fe^{2+} em relação aos totais de Fe determinados por EDS. Esse procedimento será detalhado nos resultados.

2.2.10 Extração e análise química da água intersticial

A água intersticial foi analisada quimicamente para a averiguação das condições geoquímicas presentes nos diferentes pontos de amostragem e sua relação com a estabilidade das fases minerais identificadas. As amostras coletadas para a extração da água intersticial foram armazenadas a 4°C , para a diminuição da exposição à oxidação (ver item 2.2.2).

A água intersticial foi extraída através de centrifugação a 10.000 rpm em centrífuga *Sorvall RC 5C Plus*, em tubos hermeticamente fechados e sob atmosfera de N_2 . A água intersticial foi filtrada em filtro de papel quantitativo, sendo parte do material extraído acidificado com HCl 10% (0,5 ml de ácido para 9,5 ml de solução) e novamente armazenada em geladeira a 4°C . A outra parte, não acidificada, foi usada para medições de condutividade elétrica e determinação de Cl^- .

A condutividade elétrica foi determinada em condutivímetro digital *Digimed* modelo *DM-32* em amostras não acidificadas e os teores totais de Si, Al, Fe, Ca, Mg, P, S, determinados por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-OES), em espectrômetro marca *Thermo Scientific* modelo *iCAP 6000 series*. Potássio e Na, devido aos seus altos valores na água e a necessidade de diluições, foram determinados por fotometria de chama, após diluições de 50 e 1500 vezes, respectivamente. Cinco

subamostras constituíram uma única repetição, de modo que o desvio padrão encontrado está relacionado a estas cinco repetições por ponto amostrado. O teor total de cloreto em solução foi determinado diretamente por meio de eletrodo específico para o ânion, da marca *Mettler Toledo* modelo *PerfectION Combination Chloride Electrode*. Como as concentrações são muito elevadas, as amostras foram diluídas até 100 vezes para a leitura.

2.3 Resultados

2.3.1 Modelagem do DRX para a fração 2-0,2 μm

Na Figura 2.3, quatro exemplos de diferentes padrões glicolados de DRX são apresentados, incluindo os padrões experimentais (linha preta) e calculados (linha cinza). É importante notar que algumas fases não produzem máximos visíveis, mas compõem o background de algumas regiões assimétricas dos picos mais intensos (efeito da interestratificação, ver MOORE; REYNOLDS, 1997). Para a visualização das fases individuais resultantes da modelagem, ver os exemplos apresentados nas Figuras 1, 2 e 3 do item ANEXO deste trabalho.

Figura 2.3 - Exemplos de padrões modelados de amostras orientadas e glicoladas da fração 2-0,2 μm , incluindo a linha experimental (de cor preta) e a linha calculada com o ClaySIM (linha cinza) resultante após a introdução das diversas fases interestratificadas e puras na modelagem. Amostras, de cima para baixo: BR1_60-80, BR2_5-10, AC1_5-10, AC2_40-60 (continua)

Figura 2.3 - Exemplos de padrões modelados de amostras orientadas e glicoladas da fração 2-0,2 μm , incluindo a linha experimental (de cor preta) e a linha calculada com o ClaySIM (linha cinza) resultante após a introdução das diversas fases interestratificadas e puras na modelagem. Amostras, de cima para baixo: BR1_60-80, BR2_5-10, AC1_5-10, AC2_40-60 (conclusão)

As características cristaloquímicas e as proporções de cada fase pura ou interestratificada são apresentadas na Tabela 2.2. Nesta fração, de três a seis fases compõem as amostras, incluindo uma ou duas fases caulinita-esmectita (K-S) com características cristaloquímicas distintas, esmectita, ilita, ilita-esmectita (I-S) e traços de vermiculita. Todos os interestratificados foram modelados com ordenamento R0, ou seja, desordenamento das camadas de uma fase em relação às de outra fase (MOORE; REYNOLDS, 1997), a situação mais comum em fases interestratificadas formadas em ambientes pedogênicos e autigênicos (HUBERT et al., 2009; DUMON et al., 2014; CUADROS; HUGGETT, 2005, 2010).

Nas amostras de BR1 e BR2, todos os padrões incluem uma fase K-S R0 rica em caulinita (98-99% de caulinita), normalmente descrita como caulinita pura nos manguezais brasileiros (BEHLING; COSTA, 2004; SOUZA JÚNIOR et al., 2008; VILHENA et al., 2010; ANDRADE et al., 2014) devido à dificuldade de detecção de quantidades tão baixas de outra fase sem programas de modelagem. Essa fase produz picos distintos nas regiões de $12^\circ 2\theta$ e $24^\circ 2\theta$, possuindo altos valores de N_{max} e N_{med} e proporções de Fe octaedral que variam de $< 0,01$ a $0,92$ a.p.f.u. para as camadas cauliníticas (com tendência de acréscimo em amostras mais profundas). Esta fase é que se apresenta em maiores proporções nas amostras dos pontos BR1 e BR2.

Outra fase K-S foi introduzida em algumas amostras do ponto BR1 com a finalidade de ajustar o background adjacente ao pico da amostra mais caulinítica à linha calculada. O intervalo de 5 a 20% de camadas de esmectita foi ajustado com sucesso para essa fase e com valores similares de Fe octaedral, mas valores inferiores de N_{max} e N_{med} (picos mais amplos e difusos) em comparação à fase K-S mais caulinítica. Esta fase tem proporções bem menos significativas que a primeira (0,9-3,7% do total de fases).

Esmectita pura dioctaedral foi a fase expansiva prevalecente no conjunto de amostras de BR2 enquanto o interestratificado I-S R0 (90-95% de camadas de esmectita) foi a fase ajustada mais comum com essas características em BR1. A baixa cristalinidade foi simulada através de baixos valores de N_{max} e N_{med} e os valores de Fe octaedral são bastante altos (em torno de $1,4$ a.p.f.u.), embora alguns valores intermediários também tenham sido verificados ($0,82$ - $1,0$ a.p.f.u. em BR2 0-5 cm, 5-10 cm e 20-30 cm). Vermiculita foi introduzida em algumas amostras (picos próximos a $14 \text{ \AA}$), embora a possibilidade dessa fase se referir a esmectita não glicoadas contendo duas moléculas de água não tenha sido descartada.

O último componente da modelagem dessa fração nas amostras de Bragança foi ilita diocatedral com teores de Fe octaedral relativamente baixo ($0,4$ - $0,5$ a.p.f.u.), teores variáveis de K na entrecamada (0 - $0,8$ a.p.f.u.) e cristalinidade intermediária. As proporções dessa fase oscilam entre 9,83% e 37,08% do total de fases. Como quartzo está presente em todas as amostras dessa fração, a posição e intensidade dos picos 003 de ilita ($\sim 27^\circ 2\theta$, próximos ao pico 005 das fases ricas em esmectita) foram afetadas, sendo impossível atingir efetivamente sua posição. Os baixos teores de K devido à provável substituição por NH_4^+ (SUCCHA; SIRINOVA, 1991; SUCCHA; KRAUS; MADEJOVÁ, 1994).

Tabela 2.2 - Dados das modelagens dos padrões orientados e glicolados realizados com o programa ClaySIM para as amostras da fração 2-0,2 μm (caul. –caulinita; esm –esmectita; il –ilita; Fe –teores octaedrais em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ para argilominerais 2:1 e $\text{O}_5(\text{OH})_4$ para caulinita; K – teores de potássico na entrecamada de ilita em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; *Nmax*- número máximo de camadas por domínio coerente; *Nave* – número médio de camadas por domínio coerente). As quatro últimas colunas correspondem aos teores totais de camadas de cada mineral por amostra, considerando todas as fases puras e interestratificadas (continua)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	% Fe-il	%Al-il
BR1_0-5	42,64	K-S	98.5-1.5	0,71	1,4			50	40	45,02	22,14	32,81	
	3,40	K-S	90-10	0,71	1,4			10	3				
	22,27	I-S	5-95		1,4	0,5	0,5	7	1				
	31,70	il	100			0,5	0,5	22	15				
BR1_20-30	72,92	K-S	98.5-1.5	0,71	1,4			58	42	72,63	11,34	16,03	
	0,90	K-S	90-10	0,71	1,4			10	3				
	11,29	I-S	90-10		1,4	0,45	0,5	7	1				
	14,90	il	100			0,45	0,5	25	15				
BR1_30-40	49,18	K-S	98-2	0,49	1,4			50	35	48,2	19,5	31,32	
	21,67	I-S	10-90		1,4	0,7	0,8	7	1				
	29,15	il	100			0,5	0,5	22	15				
BR1_40-60	44,53	K-S	99-1	0,49	1,4			50	35	47,59	20,08	32,33	
	3,70	K-S	95-5	0,49	1,4			10	3				
	21,61	I-S	10-90		1,4	0,9	0,5	7	1				
	30,17	il	100			0,5	0,5	22	15				
BR1_60-80	43,86	K-S	99-1	0,83	1,4			50	35	46,11	15,86	37,89	
	2,83	K-S	95-5	0,68	1,4			10	3				
	16,23	I-S	5-95		1,4	0,9	0,8	7	1				
	37,08	il				0,5	0,4	22	15				
BR2_0-5	69,97	K-S	99-1	< 0,01	1,4			45	35	71,44	13,31	14,55	
	2,71	K-S	80-20	< 0,01	1,4			10	4				
	12,77	esm	100		1			7	2				
	14,55	il	100					20	12				
BR2_5-10	54,37	K-S	98-2	0,68	1,4			50	40	53,28	23,87	22,85	
	22,79	esm	100		1,4			10	1				
	22,85	il	100			0,5	0,6	25	15				
BR2_10-20	51,38	K-S	98.5-1.5	0,54	1,4			50	40	50,59	24,6	24,81	
	23,83	esm	100		0,82			7	1				
	24,81	il	100			0,4	0,6	22	12				
BR2_20-30	45,51	K-S	98-2	0,44	1,4			50	40	44,6	21,6	32,04	
	16,86	I-S	90-10		0,82	0,5	0,5	6	2				
	5,51	esm	100		0,82			6	1				
	1,77	verm	100		0,98			7	2				
	30,35	il	100			0,5	0,5	20	10				
BR2_30-40	55,23	K-S	99-1	0,83	1,4			50	40	54,41	35,76	9,83	
	34,94	esm	100		1,4			7	1				
	9,83	il	100			0,5	0,4	22	12				

Tabela 2.2 - Dados das modelagens dos padrões orientados e glicolados realizados com o programa ClaySIM para as amostras da fração 2-0,2 μm (caul. –caulinita; esm –esmectita; il –ilita; Fe –teores octaedrais em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ para argilominerais 2:1 e $\text{O}_5(\text{OH})_4$ para caulinita; K – teores de potássico na entrecamada de ilita em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; *Nmax*- número máximo de camadas por domínio coerente; *Nave* – número médio de camadas por domínio coerente). As quatro últimas colunas correspondem aos teores totais de camadas de cada mineral por amostra, considerando todas as fases puras e interestratificadas (continuação)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	% Fe-il	%Al-il
BR2_40-60	31,87	K-S	99-1	0,92	1,4			55	40	31,39	48,6	20	
	48,13	esm	100		1,4			7	1				
	20,00	il	100			0,5	0	22	12				
BR2_60-80	31,71	K-S	99-1	0,92	1,4			55	40	31,24	51	17,76	
	50,53	esm	100		1,4			7	1				
	17,76	il	100			0,5	0	22	12				
AC1_0-5	10,52	K-S	98.5-1.5	0,54	1,4			40	25	12,95	18,72	59,68	7,72
	2,88	K-S	90-10	0,54	1,4			12	7				
	18,28	esm	100		1,4			7	1				
	0,93	verm	100		0,98			12	6				
	59,68	Fe-il	100			1,4	0,5	22	16				
	7,72	Al-il	100			0,2	0,8	30	20				
AC1_5-10	14,59	K-S	98-2	0,44	1,4			40	25	16,82	29,84	49,06	4,29
	2,80	K-S	90-10	0,44	1,4			12	7				
	29,27	esm	100		1,4			7	1				
	49,06	Fe-il	100			1,5	0,4	22	16				
	4,29	Al-il	100			0,2	0,8	30	22				
AC1_20-30	11,87	K-S	99-1	0,25	1,4			40	30	14,31	10,11	65,25	7,74
	2,84	K-S	90-10	0,44	1,4			12	7				
	9,71	esm	100		1,4			7	1				
	2,59	verm	100		98			10	4				
	65,25	Fe-il	100			1,5	0,3	20	12				
	7,74	Al-il	100			0,2	0,6	20	18				
AC1_30-40	21,48	K-S	98-2	0,2	1,4			40	30	29,85	18,86	43,74	7,56
	10,35	K-S	85-15	0,2	1,4			12	7				
	16,88	esm	100		1,4			7	1				
	43,74	Fe-il	100			1,3	0,4	22	16				
	7,56	Al-il	100			0,2	0,8	30	20				
AC1_40-60	32,87	K-S	98-2	0,16	1,4			40	30	36,81	18,58	30,63	13,98
	5,12	K-S	85-15	0,44	1,4			12	7				
	17,41	esm	100		1,4			7	1				
	30,63	Fe-il	100			1,3	0,4	22	12				
	13,98	Al-il	100			0,2	0,8	30	20				
AC1_60-80	37,11	K-S	97-3	0,2	1,4			40	30	40,52	24,82	20,84	13,82
	5,32	K-S	85-15	0,2	1,4			12	7				
	11,38	I-S	5-95		1,4	1,1	0,4	7	2				
	12,10	esm	100		1,4			7	1				
	20,27	Fe-il	100			1,5	0,4	20	10				
	13,82	Al-il	100			0,2	0,8	30	20				

Tabela 2.2 - Dados das modelagens dos padrões orientados e glicolados realizados com o programa ClaySIM para as amostras da fração 2-0,2 μm (caul. –caulinita; esm –esmectita; il –ilita; Fe –teores octaedrais em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ para argilominerais 2:1 e $\text{O}_5(\text{OH})_4$ para caulinita; K – teores de potássico na entrecamada de ilita em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; *Nmax*- número máximo de camadas por domínio coerente; *Nave* – número médio de camadas por domínio coerente). As quatro últimas colunas correspondem aos teores totais de camadas de cada mineral por amostra, considerando todas as fases puras e interestratificadas (conclusão)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	% Fe-il	%Al-il
AC2_5-10	14,10	K-S	98-2	<0,01	1,4			40	30	20,31	8,24	68,52	2,93
	7,38	K-S	88-12	<0,01	1,4			12	6				
	7,44	I-S	5-95		1,4	1	0	7	2				
	68,15	Fe-il	100			1	0,4	20	8				
	2,93	Al-il	100			0,1	0,8	30	20				
AC2_10-20	21,82	K-S	98-2	0,2	1,4			40	30	25,84	28,86	40,07	5,24
	5,24	K-S	15-85	0,01	1,1			12	6				
	29,09	I-S	5-95		1,4	1	0	7	2				
	38,62	Fe-il	100			1,3	0,4	20	10				
	5,24	Al-il	100			0,1	0,8	30	20				
AC2_20-30	14,26	K-S	97-3	0,2	1,4			40	30	19,69	14,75	61,15	4,41
	7,41	K-S	80-20	0,2	1,4			12	6				
	13,44	I-S	5-95		1,4	1,3	0,4	7	1				
	60,48	Fe-il	100			1,3	0,4	20	10				
	4,41	Al-il	100			0,1	0,8	30	20				
AC2_30-40	23,29	K-S	98-2	0,11	1,4			40	30	31,28	17,96	42,09	8,68
	10,57	K-S	80-20	0,2	1,4			12	6				
	16,19	I-S	5-95		1,4	1,3	0,4	7	1				
	41,28	Fe-il	100			1,3	0,4	20	10				
	8,68	Al-il	100			0,1	0,8	30	20				
AC2_40-60	24,64	K-S	97-3	0,55	1,4			40	30	30,91	19,31	39,74	10,03
	8,77	K-S	80-20	0,2	1,4			12	6				
	18,69	I-S	10-90		1,4	1,3	0,4	7	2				
	37,87	Fe-il	100			1,3	0,4	20	10				
	10,03	Al-il	100			0,1	0,8	30	20				
AC2_60-80	29,68	K-S	98-2	0,72	1,4			40	30	36,69	16,35	36,35	10,62
	9,50	K-S	80-20	0,2	1,4			12	6				
	13,86	esm	100		1,4			7	1				
	36,35	Fe-il	100			1,3	0,4	20	10				
	10,62	Al-il	100			0,1	0,8	30	20				

Amostras do manguezal de Acaraú possuem características bastante distintas das amostras de Bragança. As fases K-S R0 ricas em caulinita (97-99% de camadas de caulinita) foram introduzidas nas modelagens de todas as amostras, mas com valores inferiores de Fe octaedral (<0,01-0,72 a.p.f.u.) e de *Nmax* e *Nmed* (picos mais largos). A fase esmectítica

permaneceu com altos teores de Fe octaedral. Diferentemente das amostras de Bragança, esta fase não foi a mais abundante nas amostras, tendo maior proporção em somente uma amostra.

As fases K-S R0 menos cauliniticas (12-20% de camadas de esmectita) foram introduzidas em todas as amostras, com menores teores de Fe octaedral na caulinita, valores similares de Fe na esmectita e valores de *Nmax* e *Nmed* relativamente baixos (simulação dos backgrounds adjacentes aos picos intensos a $\sim 12^\circ 2\theta$ e $24^\circ 2\theta$). Em comparação a Bragança, essas possuem maior expressão quantitativa.

Esmectita férrica dioctaedral foi introduzida em todas as amostras de AC1, exceto em AC1_60-80, onde a fase I-S R0 (95% de esmectita) representou o melhor ajuste. Esta última fase foi utilizada em todas as amostras de AC2 para modelar a espécie mineral mais expansiva, seguindo os mesmos padrões das amostras de AC1 para as camadas esmectíticas, com altos valores de Fe e baixos *Nmax* e *Nmed*. Em AC2, todas as camadas ílticas também têm alto teor de Fe octaedral. As proporções dessa fase expansiva variaram entre 7,44% e 29,27%. Vermiculita foi introduzida somente em AC1_10-20.

A ilita é certamente a fase de maior importância quantitativa nessa fração para as amostras do manguezal de Acaraú. Contudo, a posição e abertura dos picos (*Nmax* e *Nmed*) somente foram bem ajustadas a partir da introdução de duas fases ílticas puras nas amostras. A primeira, e mais abundante, rica em Fe octaedral, baixos valores de K na entrecamada e valores inferiores de *Nmax* e *Nmed*, com o objetivo de contribuir para a “abertura” dos picos. A segunda é menos abundante e possui baixos teores de Fe, valores de K fixados em 0,8 a.p.f.u. (valor próximo para ilita padrão, ver NEWMAN; BROWN, 1987) e mais altos valores de *Nmax* e *Nmed*, condições opostas à primeira fase.

2.3.2 Modelagem do DRX para a fração < 0,2 μm

As amostras da fração < 0,2 μm exibem padrões compostos por um número maior de fases interestratificadas (exemplos na Figura 2.4). De modo geral, nota-se que as duas fases K-S R0 mais ricas em caulinita ainda se encontram presentes nessa fração, porém em proporções inferiores à fração 2-0,2 μm . Entretanto, a grande diferença entre as duas frações está na maior quantidade de fases R0 ricas em esmectita ou com proporções intermediárias do outro componente (30-50%), seja ele caulinita ou ilita. Ilita pura foi introduzida em boa parte das amostras, mas em proporções bem menos significativas. Os atributos cristaloquímicos usados na modelagem e as proporções de cada fase são descritos na Tabela 2.3.

Amostras de BR1 e BR2 possuem até três fases K-S R0 com três intervalos distintos de proporções de caulinita, de 96-99%, 80-85% e 10-25% (esta última descrita no parágrafo seguinte, como fase rica em esmectita). Diferentemente do que ocorre na fração mais grossa, a fase K-S mais rica em caulinita possui menos Fe octaedral e menores valores de N_{max} e N_{med} , com consequente maior amplitude dos picos basais. As proporções dessa fase são também inferiores. A fase menos rica em caulinita possui características químicas semelhantes à fase descrita acima, mas N_{med} e N_{max} inferiores, necessários para ajustar a linha calculada aos backgrounds adjacentes aos picos a aproximadamente $12^\circ 2\theta$ e $24^\circ 2\theta$. Comparando-se à fração mais grossa, essa fase tem participação quantitativa mais significativa, atingindo até 17% do total de fases em BR1_40-60.

Duas fases ricas em esmectita foram ajustadas, sendo K-S R0 (75-90% de esmectita) e I-S (75-95% de esmectita), com o objetivo de simular as fases expansivas predominantes. A combinação de ambos os componentes apresenta maior expressão quantitativa nas amostras dos dois pontos de Bragança. Altos teores de Fe octaedral nas camadas esmectíticas foram mantidos com o objetivo de simular a baixa intensidade dos picos 003 dessas fases ($15-16^\circ 2\theta$), uma tendência oposta à observada nas camadas de caulinita e ilita dessas fases interestratificadas.

Um último componente simulado nessas fases foi a ilita pura ou, no caso de BR1, a fase caulinita-ilita (K-I), não comumente observada, mas que representou o melhor ajuste para os picos próximos a $10 \text{ \AA}$ e seus subsequentes. Em algumas amostras essa fase foi misturada com ilita pura de baixo teor de Fe. Nas demais amostras de BR1, ilita pura foi introduzida, com teores de baixos de Fe e K. A expressão quantitativa dessas fases na assembleia da fração $< 0.2 \mu\text{m}$ é reduzida em BR.

Figura 2.4 - Exemplos de padrões modelados de amostras orientadas e glicoladas da fração < 0,2 μm, incluindo a linha experimental (de cor preta) e a linha calculada com o ClaySIM (linha cinza) resultante após a introdução das diversas fases interestratificadas e puras na modelagem. Amostras, de cima para baixo: BR1_60-80, BR2_5-10, AC1_5-10, AC2_40-60 (continua)

Figura 2.4 - Exemplos de padrões modelados de amostras orientadas e glicoladas da fração < 0,2 μm , incluindo a linha experimental (de cor preta) e a linha calculada com o ClaySIM (linha cinza) resultante após a introdução das diversas fases interestratificadas e puras na modelagem. Amostras, de cima para baixo: BR1_60-80, BR2_5-10, AC1_5-10, AC2_40-60 (continuação)

Tabela 2.3 - Dados das modelagens dos padrões orientados e glicolados realizados com o programa ClaySIM para as amostras da fração < 0,2 μm (caul. –caulinita; esm –esmectita; il –ilita; Fe –teores octaédricos em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ para argilominerais 2:1 e $\text{O}_5(\text{OH})_4$ para caulinita; K – teores de potássico na entrecamada de ilita em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; N_{max} - número máximo de camadas por domínio coerente; N_{med} – número médio de camadas por domínio coerente). As quatro últimas colunas correspondem aos teores totais de camadas de cada mineral por amostra, considerando todas as fases puras e interestratificadas (continuação)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul.	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	% il
BR1_0-5	25,56	K-S	96-4	0,2	1,4			40	30	36,89	51,8	11,31
	10,63	K-S	80-20	0,44	1,4			12	7			
	33,02	K-S	10-90	0,35	1,4			7	1			
	25,24	I-S	25-75		1,4	0,8	0,4	7	1			
	5,56	I-K	90-10	0		0,3	0,3	15	7			
BR1_5-10	31,45	K-S	96-4	< 0,01	1,4			40	30	42,72	44,35	12,93
	8,69	K-S	80-20	< 0,01	1,4			12	7			
	25,85	K-S	20-80	0,35	1,4			7	1			
	25,85	I-S	20-80		1,4	0,8	0,4	7	1,2			
	8,17	I-K	95-5	0		0,3	0,6	15	7			
BR1_10-20	36,57	K-S	98.5-1.5	0	1,1			35	25	49,46	34,59	15,95
	13,40	K-S	80-20	0	1,1			12	7			
	12,37	K-S	15-85	0	0,9			7	1,5			
	26,06	I-S	20-80		1,4	0,8	0,8	7	1,5			
	8,69	I-K	90-10	0		0,2	0,2	15	7			
	2,92	il	100			0,2	0,8	15	8			
BR1_20-30	27,92	K-S	99-1	< 0,01	1,1			35	25	45,32	47,24	7,44
	13,96	K-S	85-15	< 0,01	1,1			12	7			
	49,86	K-S	10-90	< 0,01	1,1			7	1			
	8,26	K-I	90-10	0		0,2	0,8	15	7			
BR1_30-40	24,64	K-S	98-2	0,01	1,4			40	30	37,74	50,74	11,52
	14,18	K-S	85-15	0,01	1,4			12	7			
	28,27	K-S	5-95	0	1,4			7	1			
	26,57	I-S	20-80		1,4	1	0,8	7	1			
	1,24	I-K	90-10	0		0,2	0,8	15	7			
	5,09	il	100			0,8	0	12	6			
BR1_40-60	39,17	K-S	97.5-2.5	0	1,4			40	30	58,04	35,89	6,06
	17,31	K-S	85-15	0	0,92			12	7			
	30,57	K-S	15-85	0	1,4			7	1			
	7,45	I-S	15-85		1,2	0,8	0,8	7	1			
	5,50	I-K	90-10	0		0,3	0,8	15	7			
BR1_60-80	28,12	K-S	98-2	< 0,01	1,4			40	30	43,61	42,6	13,79
	14,82	K-S	85-15	< 0,01	1,4			12	7			
	22,53	K-S	10-90	< 0,01	1,4			7	1,5			
	22,45	I-S	25-75		1,3	0,8	0,8	7	1,5			
	9,09	I-K	90-10	< 0,01		0,3	0,8	15	7			

Tabela 2.3 - Dados das modelagens dos padrões orientados e glicolados realizados com o programa ClaySIM para as amostras da fração < 0,2 μm (caul. –caulinita; esm –esmectita; il –ilita; Fe –teores octaédricos em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ para argilominerais 2:1 e $\text{O}_5(\text{OH})_4$ para caulinita; K – teores de potássico na entre-camada de ilita em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; *Nmax*- número máximo de camadas por domínio coerente; *Nmed* – número médio de camadas por domínio coerente). As quatro últimas colunas correspondem aos teores totais de camadas de cada mineral por amostra, considerando todas as fases puras e interestratificadas (continuação)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul.	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	% il
BR2_0-5	20,64	K-S	97-3	0,25	1,4			40	30	33,79	50,08	16,14
	10,32	K-S	85-15	0,3	1,4			12	7			
	19,98	K-S	25-75	0,3	1,4			7	1,5			
	43,91	I-S	25-75		1,6	0,8	0	7	1			
	5,16	il	100			0,8	0,4	15	8			
BR2_5-10	30,07	K-S	96.5-3.5	< 0,01	1,4			40	30	43,55	40,32	16,13
	12,23	K-S	85-15	< 0,01	1,4			12	7			
	23,76	K-S	20-80	0,83	1			7	1,5			
	23,76	I-S	25-75		1	0,8	0	7	1,5			
	10,19	il	100			0,5	0,4	12	7			
BR2_10-20	18,76	K-S	96-4	0,83	1,4			50	30	29,32	57,48	13,2
	7,80	K-S	80-20	0,83	1,4			15	7			
	20,26	K-S	25-75	0,35	1,4			7	1,5			
	47,04	I-S	15-85		1,6	0,8	0,4	7	1			
	6,14	il	100			0,2	0,3	15	6			
BR2_20-30	20,84	K-S	97-3	0,44	1,4			40	30	31,77	51,54	16,69
	9,08	K-S	80-20	0,44	1,4			12	7			
	17,19	K-S	25-75	0,35	1,4			7	1,5			
	48,28	I-S	25-75		1,4	0,8	0,4	7	1			
	4,62	il	100			0,8	0,4	15	6			
BR2_30-40	20,83	K-S	96-4	0,92	1,4			40	30	29,12	64,22	6,66
	4,51	K-S	80-20	0,92	1,4			12	7			
	55,20	K-S	10-90	<0,01	1,4			7	1			
	13,48	I-S	5-95		1,7	0,8	0	7	1			
	5,99	il	100			0,5	0	10	5			
BR2_40-60	17,03	K-S	98-2	0,92	1,4			40	30	24,21	68,93	6,86
	6,64	K-S	80-20	0,92	1,4			12	7			
	22,03	K-S	10-90	< 0,01	1,4			7	1			
	49,93	I-S	5-95		1,7	0,8	0,8	7	1			
	4,37	il	100			0,5	0,4	12	6			
BR2_60-80	14,19	K-S	98-2	0,92	1,4			40	30	24,48	69,84	5,68
	6,25	K-S	80-20	0,92	1,4			12	7			
	55,74	K-S	10-90	< 0,01	1,4			7	1			
	19,09	I-S	5-95		1,7	0,8	0,8	7	1			
	4,73	il	100			0,5	0,4	12	6			

Tabela 2.3 - Dados das modelagens dos padrões orientados e glicolados realizados com o programa ClaySIM para as amostras da fração < 0,2 μm (caul. –caulinita; esm –esmectita; il –ilita; Fe –teores octaédricos em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ para argilominerais 2:1 e $\text{O}_5(\text{OH})_4$ para caulinita; K – teores de potássico na entrecamada de ilita em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; *Nmax*- número máximo de camadas por domínio coerente; *Nmed* – número médio de camadas por domínio coerente). As quatro últimas colunas correspondem aos teores totais de camadas de cada mineral por amostra, considerando todas as fases puras e interestratificadas (continuação)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul.	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	% il
AC1_0-5	25,40	K-S	97-3	0,27	1,4			25	20	54,93	23,21	21,86
	16,97	K-S	80-20	< 0,01	1,4			10	7			
	25,71	K-S	50-50	< 0,01	1,6			7	1			
	25,71	I-S	15-85		1,4	1,5	0,8	7	1			
	6,20	il	100			1,5	0,4	16	7			
AC1_5-10	34,48	K-S	98-2	< 0,01	1,4			25	20	50,79	33,97	15,23
	14,45	K-S	80-20	< 0,01	1,4			10	7			
	21,77	K-S	25-75	< 0,01	1,6			7	1			
	20,10	I-S	30-70		1,6	1,5	0,4	7	1,3			
	9,21	il	100			1,5	0,4	15	8			
AC1_10-20	40,58	K-S	96-4	< 0,01	1,7			25	20	52,57	31,26	16,17
	17,02	K-S	80-20	< 0,01	1,7			10	7			
	18,93	K-S	30-70	< 0,01	1,7			7	2			
	12,98	esm	100		1,7			7	1			
	10,49	il	100			1,5	0,4	16	7			
AC1_20-30	26,66	K-S	96-4	0,36	1,7			30	20	50,04	45,37	4,59
	20,36	K-S	80-20	0,13	1,7			10	7			
	50,39	K-S	20-80	< 0,01	1,7			7	1			
	4,59	il	100			1,5	0	20	10			
AC1_30-40	24,92	K-S	96-4	0,36	1,7			30	20	49,47	47,69	2,85
	18,49	K-S	80-20	0,13	1,7			10	7			
	53,74	K-S	20-80	< 0,01	1,5			7	1			
	2,85	il	100			1,5	0	18	8			
AC1_40-60	25,83	K-S	97-3	0,08	1,7			30	20	50,62	42,72	6,66
	20,11	K-S	80-20	0,13	1,5			10	7			
	47,40	K-S	20-80	< 0,01	1,5			7	1			
	6,66	il	100			1,5	0,8	15	8			
AC1_60-80	24,42	K-S	98-2	0,08	1,4			25	20	45,9	43,3	10,8
	13,21	K-S	90-10	0,08	1,4			10	7			
	16,81	K-S	60-40	< 0,01	1,4			8	3			
	40,90	I-S	15-85		1,4	1,5		7	1			
	4,67	il	100			1,5	0,8	15	7			

Tabela 2.3 - Dados das modelagens dos padrões orientados e glicolados realizados com o programa ClaySIM para as amostras da fração < 0,2 μm (caul. –caulinita; esm –esmectita; il –ilita; Fe –teores octaédrais em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ para argilominerais 2:1 e $\text{O}_5(\text{OH})_4$ para caulinita; K – teores de potássico na entrecamada de ilita em a.p.f.u., na base de $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; *Nmax*- número máximo de camadas por domínio coerente; *Nmed* – número médio de camadas por domínio coerente). As quatro últimas colunas correspondem aos teores totais de camadas de cada mineral por amostra, considerando todas as fases puras e interestratificadas (conclusão)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul.	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	% il
AC2_5-10	34,56	K-S	97-3	< 0,01	1,7			30	20	59,95	36,91	3,14
	18,09	K-S	85-15	< 0,01	1,7			10	7			
	44,21	K-S	25-75	< 0,01	1,5			7	1			
	3,14	il	100			1,5	0					
AC2_10-20	38,59	K-S	97-3	< 0,01	1,7			30	20	61,91	34,8	3,29
	14,56	K-S	85-15	< 0,01	1,7			10	7			
	15,92	K-S	50-50	< 0,01	1,3			7	1			
	27,65	K-S	15-85	< 0,01	1,3			7	1			
	3,29	il	100			1,3	0,8	20	8			
AC2_20-30	36,27	K-S	97-3	< 0,01	1,7			30	20	62,41	28,59	9
	16,43	K-S	85-15	< 0,01	1,7			10	7			
	14,77	K-S	50-50	< 0,01	1,3			7	3			
	23,54	K-S	25-75	< 0,01	1,3			7	1			
	9,00	il	100			1,3	0,8	15	7			
AC2_30-40	30,85	K-S	97-3	0,04	1,7			30	20	55,29	34,77	9,94
	14,92	K-S	80-20	< 0,01	1,7			12	7			
	19,40	K-S	50-50	< 0,01	1,3			7	1			
	24,89	K-S	15-85	< 0,01	1,3			7	1			
	9,94	il	100			1,1	0,4	15	8			
AC2_40-60	44,10	K-S	97-3	< 0,01	1,7			30	20	66,5	27,17	6,33
	10,53	K-S	80-20	< 0,01	1,7			12	7			
	26,99	K-S	50-50	< 0,01	1,1			7	1			
	12,06	K-S	15-85	< 0,01	1,1			7	1			
	6,33	il	100			1	0,8	12	8			
AC2_60-80	41,76	K-S	97-3	< 0,01	1,7			30	20	59,1	33,44	7,46
	14,06	K-S	80-20	< 0,01	1,7			10	7			
	36,72	K-S	20-80	< 0,01	1,1			7	1			
	7,46	il	100			1,5	0,8	15	8			

Nas amostras do manguezal de Acaraú, além da fase K-S R0 caulínítica mais distinta (96-98% de caulinita), com mais Fe octaedral e menores valores de *Nmed* e *Nmax* em comparação às amostras de Bragança, um número maior de fases K-S de composição intermediária foi introduzida nas modelagens (três nas amostras de AC1 e até quatro nas de AC2). Essas fases incluem K-S R0 com 80-85% de caulinita e diversas fases no intervalo de 40-60% de camadas de esmectita (ver parágrafo seguinte), normalmente com altos teores de Fe octaedral. A fase K-S mais caulínítica (96-98% de caulinita) constitui de 24,42% a 44,10%

do total de fases, enquanto a fase K-S com 80-85% de caulinita representa de 10,53% a 20,86% desse valor.

As fases mais expansivas, que possuem maior expressão quantitativa (até 70% do total de fases nessa fração), foram modeladas com a inserção de duas ou três fases. No geral, a combinação de duas fases K-S R0 com proporções de camadas de esmectita férrica de 40-80% representa o melhor ajuste. Nas amostras de AC1, a fase I-S R0 rica em esmectita foi adicionada ao invés da fase K-S com composição intermediária (próximo a 50% de esmectita). Nas amostras de AC2, fases I-S R0 não foram modeladas, sendo até duas fases K-S R0 de composição esmectítica responsáveis pelas fases expansivas (totalizando até quatro fases K-S, levando-se em consideração as fases caulíníticas).

Ilita pura com alto teor de Fe foi simulada em todas as amostras de Acaraú, mas suas proporções são significativamente menores quando comparadas à fração 2-0,2 μm , atingindo valores entre 5% e 10% do total de fases. A mesma tendência de baixos valores de K^+ na entrecamada foi mantida, reforçando a provável fixação de NH_4^+ por essa espécie no manguezal. Nenhuma fase K-I foi introduzida nas modelagens das amostras de AC.

2.3.3 Número total calculado de camadas

Nas Figuras 2.5 e 2.6 são apresentados os teores totais de camadas de caulinita, esmectita e ilita, calculado com base nas proporções de cada espécie introduzida na modelagem para as duas frações analisadas (ver dados das Tabelas 2.2 e 2.3). Na fração 2-0,2 μm (Figura 2.5), as amostras de Bragança apresentam a maior proporção total de camadas de caulinita em todas as profundidades amostradas, com exceção das camadas mais profundas do ponto BR2. O teor total de ilita não é expressivo e o de esmectita é intermediário. A situação é diferente em Acaraú, onde há predomínio de camadas de ilita (férrica e aluminosa), sobretudo nas camadas superficiais. Há aumento da proporção total de caulinita em subsuperfície. Esmectita se mantém como componente de proporção intermediária.

Na fração < 0,2 μm (Figura 2.6), a proporção total de esmectita aumenta substancialmente, sendo majoritária na maior parte das profundidades do ponto BR2 e com valores similares ao total de caulinita em BR1 e AC1. As camadas de caulinita prevalecem em AC2, devido ao grande número de fases interestratificadas K-S introduzidos nas simulações para este conjunto de amostras.

Figura 2.5 - Total de camadas de caulinita, esmectita e ilita na fração 2-0,2 μm distribuídas nas profundidades analisadas. Esses valores foram calculados a partir das modelagens realizadas com o ClaySIM (legenda, da esquerda para a direita: coluna preta, % de caulinita; coluna cinza-clara, % de esmectita; coluna cinza-médio, % de Fe-ilita; coluna cinza-escuro, % de Al-ilita)

Figura 2.6 - Total de camadas de caulinita, esmectita e ilita na fração < 0,2 μm distribuídas nas profundidades analisadas. Esses valores foram calculados a partir das modelagens realizadas com o ClaySIM (legenda, da esquerda para a direita: coluna preta, % de caulinita; coluna cinza-clara, % de esmectita; coluna cinza-médio, % de ilita)

Em ambas as frações não se observa nenhuma tendência clara de distribuição de fases, associadas a profundidades específicas. Apenas as amostras do ponto BR2 demonstram uma tendência mais clara de concentração de caulinita nas amostras superficiais, que diminui à medida que o teor total de esmectita aumenta. Essa tendência é mais clara na fração 2-0,2 μm , embora esteja também presente na fração $< 0,2 \mu\text{m}$.

2.3.4 Decomposição dos picos dos planos 060 em padrões não orientados de DRX

Estes procedimentos possibilitaram a interpretação mais acurada da ocupação octaedral das múltiplas fases presentes nas amostras (exemplos na Figura 2.7). Diferenças notáveis entre as duas frações analisadas são notáveis. A fração 2-0,2 μm apresentou padrões mais complexos, cujos ajustes mantiveram um padrão médio de cinco picos, incluindo quartzo (1,54 Å) e picos associados aos planos 060 dos argilominerais nas posições de $\sim 1,53$ Å, $\sim 1,52$ Å, 1,50 Å e 1,49 Å. Esses resultados apontam para a presença de um componente trioctaedral rico em Fe e Mg ($\sim 1,53$ Å), um componente dioctaedral rico em Fe (1,52 Å, comum em nontronita; VINGIANI et al, 2004; DEOCAMPO et al., 2009), um componente associado a filossilicato 2:1 dioctaedral ($\sim 1,50$ Å) e o pico bastante característico de caulinita a 1,48-1,49 Å (BROWN; BRINDLEY 1980). Informações mais detalhadas sobre os picos individuais, resultantes do procedimento de decomposição, se encontram nas Tabelas 2 e 3 do ANEXO.

Figura 2.7 - Exemplos de padrões não-orientados na região dos picos 06,33 (2-0,2 μm). Os padrões foram decompostos em diversas curvas com o programa Grams/Galactica 3.2, de acordo com a posição dos picos 060. Os valores apresentados nas legendas correspondem aos espaçamentos (em Å) dos picos individuais ($\sim 1,54$ Å – quartzo; $\sim 1,53$ Å – trioctaedral 2:1; 1,52 Å – 2:1 dioctaedral rico em Fe; $\sim 1,50$ Å – dioctaedral 2:1; $\sim 1,49$ Å – caulinita) (continua)

Figura 2.7 - Exemplos de padrões não-orientados na região dos picos 06,33 (2-0,2 μm). Os padrões foram decompostos em diversas curvas com o programa Grams/Galactica 3.2, de acordo com a posição dos picos 060. Os valores apresentados nas legendas correspondem aos espaçamentos (em Å) dos picos individuais (~1,54 Å – quartzo; ~1,53 Å – trioctaedral 2:1; 1,52 Å – 2:1 dioctaedral rico em Fe; ~1,50 Å – dioctaedral 2:1; ~1,49 Å – caulinita) (continuação)

Figura 2.7 - Exemplos de padrões não-orientados na região dos picos 06,33 (2-0,2 μm). Os padrões foram decompostos em diversas curvas com o programa Grams/Galactica 3.2, de acordo com a posição dos picos 060. Os valores apresentados nas legendas correspondem aos espaçamentos (em Å) dos picos individuais (~1,54 Å – quartzo; ~1,53 Å – trioctaedral 2:1; 1,52 Å – 2:1 dioctaedral rico em Fe; ~1,50 Å – dioctaedral 2:1; ~1,49 Å – caulinita) (conclusão)

Na fração < 0,2 μm (Figura 2.7) a configuração geral dos picos decompostos difere bastante da realizada para a fração mais grossa, sobretudo na baixa proporção de picos associados a componentes trioctaedrais e na ausência do pico a 1,52 Å. Apenas o pico a ~1,53 Å foi ajustado nos padrões experimentais, com área reduzida em comparação a 2-0,2 μm, enquanto o pico a ~1,52 Å não foi ajustado para nenhuma das amostras. O pico associado a quartzo também não foi introduzido em nenhuma amostra, resultado compatível ao observado nas amostras não orientadas.

2.3.5 Espectroscopia Mössbauer

Os resultados de espectroscopia Mössbauer forneceram importantes informações químicas a respeito dos argilominerais estudados. Os espectros das duas frações (Figura 2.8) mostram a existência de dois dubletos característicos nas amostras das duas frações, apesar das diferenças relacionadas. O primeiro dubleto, com área consideravelmente maior (linha sólida nos espectros da Figura 2.8) corresponde ao Fe³⁺ octaedral, enquanto o segundo dubleto (linha tracejada nos espectros da Figura 2.8) corresponde ao Fe²⁺ presente nos octaedros.

O deslocamento isomérico (DI) e o desdobramento quadrupolar (DEQ) do segundo dubleto (Tabela 2.4), correspondente ao Fe²⁺, é bastante similar ao reportado para ilita férrica

(MURAD; WAGNER, 1994). Esse resultado indica que o Fe^{2+} está associado às camadas do mineral. Os valores de DI e DEQ para o primeiro dubleto diferem um pouco do padrão observado para o mineral na forma pura, fato provavelmente relacionado à presença do Fe^{3+} em outras fases, sobretudo nas camadas esmectíticas, como atestam as modelagens de DRX.

A fração 2-0,2 μm apresenta as maiores proporções de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Tabela 2.4), resultado consistente com a maior quantidade de camadas ilíticas nessa fração. As proporções nessa fração variaram entre 9% (amostra BR2_60-80) e 16% (amostra BR1_0-5). Na fração $< 0,2 \mu\text{m}$, as proporções de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ variaram entre 2% e 3%, fato concordante com as menores quantidades de camadas de illita. Esse conjunto de dados explicita bem a associação do Fe^{2+} com minerais ilíticos.

Os teores calculados de Fe^{2+} em relação ao Fe total foram usados no cálculo das fórmulas químicas de cristais a partir dos dados de MET-EDS. As proporções da fração 2-0,2 μm foram usadas para os cristais de composição ilítica, concentrados nessa fração, enquanto as proporções calculadas para a fração $< 0,2 \mu\text{m}$ foram aplicadas aos cristais de composição I-S, comuns na fração mais fina.

Figura 2.8 - Exemplos de espectros Mössbauer para das duas frações analisadas (linhas sólidas – dubletos de Fe^{3+} e ajuste final do espectro; linha tracejada – dubletos de Fe^{2+}) (continua)

Figura 2.8 - Exemplos de espectros Mössbauer para das duas frações analisadas (linhas sólidas – dubletos de Fe^{3+} e ajuste final do espectro; linha tracejada – dubletos de Fe^{2+}) (conclusão)

Tabela 2.4 - Dados dos ajustes dos espectros Mössbauer para as amostras selecionadas nas duas frações estudadas. Os valores de desdobramento quadrupolar (DEQ) deslocamento isomérico (DI) e a área de cada dubleto estão apresentados de forma separada, associados ao Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente

Amostra	DEQ (mm/s)	DI (mm/s)	Área (%)	DEQ (mm/s)	DI (mm/s)	Área (%)
Fe ³⁺			Fe ²⁺			
Fração 2-0,2 µm						
AC1_0-5	0,72	0,36	90	2,53	1,07	10
AC1_60-80	0,69	0,31	88	2,45	1,02	12
AC2_0-5	0,73	0,35	88	2,45	1,07	12
AC2_60-80	0,71	0,37	88	2,53	1,10	12
BR1_0-5	0,72	0,40	84	2,53	1,15	16
BR1_60-80	0,63	0,38	85	2,41	1,25	15
BR2_0-5	0,65	0,36	89	2,19	1,31	11
BR2_60-80	0,63	0,37	91	2,28	1,37	9
Fração < 0,2 µm						
AC1_0-5	0,52	0,31	97	2,55	1,05	3
AC2_0-5	0,53	0,32	98	2,74	1,14	2
BR1_0-5	0,52	0,30	98	2,65	1,08	2
BR1_60-80	0,49	0,33	98	2,73	1,15	2
BR2_0-5	0,52	0,30	97	2,71	1,08	3
BR2_60-80	0,52	0,34	97	2,65	1,08	3

2.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão com análise elementar por EDS (MET-EDS)

Os dados de MET-EDS indicam a existência de cristais com morfologia variada e composição química bastante distinta. Cristais de caulinita foram identificados a partir da composição elementar (baixa relação Si/Al), teores relativamente baixos de Fe total e menores ainda de cátions como K, Mg, Ca e Na. Quando presentes, esses cátions estão associados à interstratificação com esmectita. A morfologia varia desde formas hexagonais regulares (euhedrais) (Figuras 2.9A e Figura 2.9B) até formas subarredondadas ou totalmente arredondadas (anedrais), sendo estas últimas as mais comumente encontradas, sobretudo na fração < 0,2 μm .

Os argilominerais 2:1 foram reconhecidos pela alta relação Si/Al, teores maiores de Fe e maior abundância de Mg, K, Ca e Na, com quantidades variáveis entre os cristais designados como illita, I-S ou esmectita. Estes grupos foram diferenciados pela morfologia e pela composição elementar: cristais de composição íltica foram reconhecidos pelos altos teores de Fe e K e formatos de placa subeuhedrais com bordas relativamente arredondadas e tamanhos superiores a 0,2 μm (Figuras 2.9E e 2.9F). Cristais de composição esmectítica apresentaram teores inferiores de Fe e K (sendo a presença deste último uma evidência de interstratificação com illita), maiores teores de Al e morfologia predominantemente anedral, com tamanhos inferiores ou próximos a 0,2 μm (Figuras 2.9C e 2.9D).

Fórmulas químicas não foram calculadas para os cristais de caulinita, em função das evidências da presença de camadas de esmectita, devido à incompatibilidade das celas unitárias. Contudo a composição dos cristais na base de óxidos é apresentada na Tabela 2.5. Teores elevados de Fe são observados, assim como uma pequena quantidade de cátions que devem ocupar posições octaédrais (Mg) ou na entrecamada (K, Ca e Na), provavelmente de camadas de esmectita interestratificadas. O teor de Fe elevado também deve estar associado a essa característica dos cristais caulíníticos.

Tabela 2.5 – Composição elementar média de n cristais de composição caulínítica analisados por MET-EDS

	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	soma
BR1_0-5	4	54,9	42,2	2,5	0,3	0,0	100,0
BR1_20-30	6	54,8	41,6	2,7	0,1	0,0	99,3
BR1_60-80	4	57,5	40,5	4,1	0,3	0,0	102,5
BR2_0-5	5	57,7	40,6	4,6	0,4	0,0	103,3
BR2_20-30	3	57,2	39,7	4,5	0,3	0,0	101,7
BR2_60-80	5	59,9	38,6	3,2	0,4	0,2	102,2
AC1_0-5	3	55,4	44,3	1,9	0,0	0,0	101,6
AC1_20-30	5	55,2	42,6	3,8	0,0	0,0	101,6
AC1_60-80	6	59,0	38,0	5,1	0,2	0,4	102,7
AC2_0-5	3	55,0	40,1	5,8	0,0	0,4	101,4
AC2_60-80	5	56,6	41,0	5,8	0,2	0,0	103,7

Os cristais designados como de composição esmectítica, ilítica ou intermediária (I-S) tiveram suas fórmulas químicas calculadas e os dados são apresentados na Tabela 2.6 (valores médios). Os cristais de composição esmectítica possuem valores baixos de Mg octaedral, sobretudo nas amostras de Acaraú, valores intermediários de Fe e predominância de Al nos octaedros, uma possível evidência de interestratificação com caulinita (CUADROS; NIETO; DUDEK, 2009). A maior parte da carga é gerada nos sítios tetraedrais, a partir da substituição de Al por Si. Teores de K na entrecamada, mesmo baixos, também evidenciam possível interestratificação com camadas de illita.

Tabela 2.6 - Dados das fórmulas químicas dos principais grupos de minerais 2:1, calculados com base na composição elementar investigada por MET-EDS. Os valores estão na base de meia fórmula unitária para argilominerais 2:1, na base de $O_{10}(OH)_2$. Os cristais de composição esmectítica (sm), de illita-esmectita (I-S) e de illita (I) foram agrupados de modo que os valores médios para n cristais por amostras são apresentados (Al tet – Al tetraedral; Al oct – Al octaedral; Mg oct – magnésio octaedral; Mg entrec – Mg na entrecamada; Soma oct – soma de cátions na entrecamada)

Amostra	fase	n	Si	Al tet	Al oct	Mg oct	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Soma oct	Mg entrec	Ca	Na	K	Carga camada
BR1_0-5	sm	11	3,77	0,23	1,57	0,14	0,34	0,00	2,05	0,04	0,00	0,01	0,12	0,22
	I-S	2	3,57	0,43	1,09	0,35	0,55	0,12	2,11	0,00	0,00	0,06	0,50	0,57
BR1_20-30	sm	4	3,84	0,16	1,38	0,19	0,43	0,00	2,00	0,04	0,01	0,00	0,24	0,35
	I-S	5	3,56	0,44	1,20	0,29	0,53	0,07	2,09	0,04	0,00	0,00	0,46	0,54
	I	2	3,29	0,71	0,64	0,42	0,93	0,20	2,19	0,05	0,00	0,00	0,67	0,76
BR1_60-80	sm	7	3,76	0,24	1,78	0,04	0,20	0,00	2,02	0,05	0,00	0,00	0,12	0,22
	I-S	2	3,50	0,50	1,04	0,43	0,64	0,09	2,20	0,04	0,00	0,00	0,33	0,42
BR2_0-5	sm	6	3,78	0,22	1,40	0,14	0,46	0,00	2,00	0,06	0,00	0,09	0,15	0,36
	I-S	4	3,49	0,51	1,21	0,20	0,60	0,06	2,08	0,03	0,00	0,05	0,42	0,54
	I	2	3,29	0,71	0,48	0,43	1,13	0,15	2,19	0,04	0,00	0,00	0,64	0,73
BR2_20-30	sm	4	3,65	0,35	1,61	0,13	0,36	0,00	2,10	0,05	0,00	0,00	0,09	0,18
	I-S	4	3,73	0,27	1,36	0,19	0,44	0,04	2,02	0,05	0,00	0,05	0,29	0,43
	I	5	3,35	0,65	0,61	0,44	1,02	0,14	2,21	0,04	0,00	0,00	0,52	0,60
BR2_60-80	sm	9	3,84	0,16	1,53	0,08	0,39	0,00	2,00	0,05	0,01	0,08	0,06	0,25
	I	2	3,50	0,50	0,66	0,52	0,90	0,10	2,18	0,04	0,00	0,00	0,49	0,58
AC1_0-5	sm	2	3,61	0,39	1,81	0,00	0,25	0,00	2,06	0,03	0,00	0,04	0,12	0,22
	I-S	3	3,56	0,44	1,27	0,32	0,49	0,05	2,13	0,04	0,00	0,00	0,34	0,42
	I	7	3,43	0,57	0,73	0,47	0,84	0,10	2,14	0,04	0,00	0,03	0,61	0,73
AC1_20-30	sm	2	3,67	0,33	1,80	0,00	0,23	0,00	2,02	0,00	0,00	0,00	0,26	0,26
	I-S	2	3,48	0,52	1,80	0,04	0,18	0,00	2,03	0,03	0,00	0,00	0,41	0,48
	I	7	3,39	0,61	0,65	0,52	0,89	0,11	2,17	0,05	0,00	0,00	0,63	0,72
AC1_60-80	sm	3	3,80	0,20	1,64	0,09	0,28	0,00	2,00	0,05	0,00	0,00	0,19	0,29
	I	4	3,40	0,60	0,74	0,48	0,89	0,13	2,24	0,05	0,00	0,00	0,40	0,49
AC2_0-5	sm	5	3,58	0,42	1,63	0,11	0,37	0,00	2,11	0,04	0,00	0,00	0,11	0,20
	I-S	2	3,63	0,37	1,43	0,27	0,35	0,01	2,07	0,04	0,00	0,00	0,36	0,44
	I	4	3,32	0,68	0,59	0,56	0,92	0,14	2,21	0,04	0,00	0,00	0,66	0,75
AC2_60-80	sm	2	3,71	0,29	1,74	0,02	0,27	0,00	2,03	0,05	0,00	0,00	0,13	0,23
	I	8	3,35	0,65	0,79	0,46	0,88	0,13	2,26	0,04	0,00	0,00	0,38	0,46

Figura 2.9 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão para diferentes tipos de cristais. Os pequenos quadrados brancos retratam a área analisada quimicamente por EDS para cada cristal individual. (A) cristais hexagonais e subarredondados de caulinita na amostra BR1_20-30; (B) cristais arredondados de composição caulínítica (K – caulinita; IL – illita; An- anatásio) (amostra AC1_60-80); (C) cristal de composição esmectítica (S) de tamanho inferior a 0,2 μm e analisado quimicamente, junto a grãos subarredondados e arredondados de composição caulínítica (amostra BR1_0-5); (D) grão de composição esmectítica (S) analisado quimicamente, rodeado por cristais caulíníticos (K) hexagonais e subarredondados (amostra AC2_5-10); (E) e (F) cristais de illita de tamanho superior a 0,2 μm , analisados quimicamente por EDS (amostras BR2_60-80 e AC1_0-5, respectivamente)

(continua)

Figura 2.9 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão para diferentes tipos de cristais. Os pequenos quadrados brancos retratam a área analisada quimicamente por EDS para cada cristal individual. (A) cristais hexagonais e subarredondados de caulinita na amostra BR1_20-30; (B) cristais arredondados de composição caulínítica (K – caulinita; IL – ilita; An- anatásio) (amostra AC1_60-80); (C) cristal de composição esmectítica (S) de tamanho inferior a 0,2 μm e analisado quimicamente, junto a grãos subarredondados e arredondados de composição caulínítica (amostra BR1_0-5); (D) grão de composição esmectítica (S) analisado quimicamente, rodeado por cristais caulíníticos (K) hexagonais e subarredondados (amostra AC2_5-10); (E) e (F) cristais de ilita de tamanho superior a 0,2 μm , analisados quimicamente por EDS (amostras BR2_60-80 e AC1_0-5, respectivamente) (conclusão)

Os cristais de composição ílítica apresentam altos teores de Fe octaedral, tanto em Bragança como em Acaraú, além de quantidades razoáveis de Mg, gerando carga octaedral. As quantidades de Al são inferiores às de Fe, embora superiores às de Mg. Átomos de K dominam a entrecamada, embora inferiores aos descritos em amostras de ilita padrão (NEWMAN; BROWN, 1987), que condicionam valores de carga na camada relativamente baixos (entre 0,5 e 0,7). Esses valores baixos são influenciados por interestratificação com camadas de esmectita e parte das posições da entrecamada estão preenchidas por átomos de NH_4^+ . O conjunto de dados sugere que os cristais analisados possuem composição similar à de glauconita aluminosa (ODOM, 1984).

Os cristais de composição intermediária são bastante comuns, normalmente com morfologia similar aos de esmectita (anhedrais, com bordas arredondadas), de dimensões bastante variáveis. Os teores de Fe e Mg são intermediários entre os de composição esmectítica e ílítica, assim como o K na entrecamada. Assim como nos outros grupos, a carga na camada é gerada principalmente na lâmina tetraedral.

Considerando os dados de espectroscopia Mössbauer, que indicam que o Fe^{2+} deve estar associado às posições octaédricas de ilita (ver item 2.3.5), foram inseridas nas fórmulas dos grupos de ilita e I-S proporções indicadas pelos resultados da modelagem do DRX. Como a maior parte dos cristais de ilita foram encontrados na fração superior a 0,2 μm , os teores de Fe^{2+} da fração 2-0,2 μm (Tabela 2.4) foram alocados nesses cristais, enquanto os teores da fração < 0,2 μm foram associados aos cristais de composição I-S. Isso significa que parte da carga deve estar sendo gerada pela presença de Fe^{2+} na lâmina octaédrica desse grupo, aumentando à medida que a carga na camada aumenta. A partir dessas proporções, os teores de Fe^{2+} variaram de 0,04 a.p.f.u. nos cristais de composição intermediária e 0,15 a.p.f.u. nos de composição ilítica. Eles geram parte da carga octaédrica, embora em quantidade inferior à decorrente da presença de Mg.

2.3.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR de algumas amostras selecionadas provêm informações importantes acerca da estrutura dos minerais das duas frações estudadas, que são concordantes com os dados da modelagem do DRX. Para facilitar a compreensão dos dados, os espectros foram separados em algumas regiões específicas.

A primeira característica notável é na região dos estiramentos dos grupos OH, entre 3400 e 3800 cm^{-1} . Na Figura 2.10, podem ser observados espectros da fração 2-0,2 μm (Figura 2.10A) e < 0,2 μm (Figura 2.10B). Na fração mais grossa, os picos a 3700 cm^{-1} (estiramento dos grupos OH; RUSSEL; FRASER, 1994) possuem formatos bem definidos e intensidades mais elevadas para as amostras de Bragança, sobretudo na amostra do ponto BR2, o que não é observado para as amostras de Acaraú. Apesar da redução de intensidade e resolução das amostras de Bragança, esse mesmo padrão se mantém na fração < 0,2 μm . Essa redução de intensidade e resolução nas amostras de Acaraú se dá em função da quantidade de esmectita nos interestratificados K-S na fração < 0,2 μm , sobretudo nas amostras de Acaraú. Esses resultados estão de acordo com o observado por Cuadros e Dudek (2006) para o aumento dos teores de esmectita em fases K-S puras.

As bandas a 3650 cm^{-1} também apresentam intensidades mais elevadas nas amostras de Bragança, onde os teores de caulinita são mais elevados, assim como provavelmente ocorre com seu ordenamento estrutural (ver dados de N_{med} e N_{max} das Tabelas 2.2 e 2.3). Essa banda está associada ao estiramento dos grupos OH que formam pontes de hidrogênio com o

oxigênio apical da lâmina tetraedral (MADEJOVÁ, 2003). A ausência dessas nas amostras de Acaraú e sua baixa intensidade na amostra de BR1 sugerem menor ordenamento estrutural em função do grau de interestratificação mais elevado nas referidas amostras.

Figura 2.10 – Exemplos de espectros de FTIR na região de estiramentos dos grupos OH (3500-3800 cm⁻¹). (A) espectros de amostras da fração 2-0,2 μm; (B) espectros das amostras da fração < 0,2 μm. Nas duas Figuras as linhas correspondem, de cima para baixo, às amostras AC1_0-5 (cinza claro), AC2_60-80 (cinza médio), BR1_60-80 (cinza escuro) e BR2_0-5 (preto)

Bandas assinaladas como vibrações do grupo NH₄⁺ estão presentes na maior parte das amostras da fração 2-0,2 μm,. Essa banda a 1450 cm⁻¹ é associada às deformações provocadas pela ligação do íon com a superfície dos filossilicatos, sendo que as pontes de hidrogênio decorrentes da ligação modificam a simetria tetragonal do íon para trigonal ou ortorrômbica, causando o deslocamento da posição 1400 cm⁻¹ para 1441-1450 cm⁻¹ (PETIT; RIGGHI; MADEJOVÁ, 2006).

Nas amostras analisadas, as intensidades desses picos são notavelmente inferiores nas amostras da fração $< 0,2 \mu\text{m}$, fato condizente com a menor quantidade de ilita nessa fração nos dois manguezais estudados. Contudo, a amostra BR1_60-80 da fração $2-0,2 \mu\text{m}$ apresenta pico de maior simetria e intensidade, com máximo posicionado exatamente a 1450 cm^{-1} (Figura 2.11). Entretanto, a amostra do ponto AC1 apresenta um pico de menor intensidade e com grande assimetria, com um máximo associado a 1400 cm^{-1} e outro, menos visível, próximo a 1450 cm^{-1} (Figura 2.11). De acordo com o que foi descrito no parágrafo anterior, é possível que parte do amônio presente na amostra não esteja de fato ligado a filossilicatos, mas a algum grupo orgânico remanescente após o preparo para obtenção da argila. De todo modo, há evidências da fixação de NH_4^+ para ambos os grupos de amostras, o que é concordante com as observações da modelagem do DRX.

Figura 2.11 – Bandas relacionadas às vibrações do grupo NH_4^+ a 1450 cm^{-1} , nas amostras BR2_0-5 (linha preta) e AC1_0-5 (linha cinza) da fração $2-0,2 \mu\text{m}$. O pico seguinte, a 1650 cm^{-1} , é referente à vibração de moléculas de água de hidratação presentes na entrecamada de minerais expansivos (RUSSEL; FRASER, 1994)

A região relacionada aos estiramentos e dobramentos das ligações Si-O e dos dobramentos do grupo OH ($400-1300 \text{ cm}^{-1}$) mantém o padrão de baixas intensidades para as amostras com maior quantidade de interestratificados K-S ricos em esmectita, para ambas as frações (Figuras 2.12A e 2.12B). A amostra que possui os maiores picos relacionados aos estiramentos das ligações Si-O tetraedrais em 1010 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} (RUSSEL; FRASER, 1994; MADEJOVÁ, 2003) é BR2_60-80 dentre as exemplificadas, seguindo o padrão descrito na região dos estiramentos de OH (Figura 2.10).

As outras bandas da região do espectro se encontram em 916 cm^{-1} e 940 cm^{-1} (AlAlOH), que aumentam de intensidade nas amostras cauliníticas; 880 cm^{-1} , também

pertencentes aos grupos AlAlOH e mudam para 890 cm^{-1} à medida que o Fe^{3+} substitui Al^{3+} octaedral (FROST; KLOPROGGE, 2000); 780 cm^{-1} , para ligações octaedrais FeFeOH ; banda de baixa intensidade a 815 cm^{-1} , do grupo octaedral AlMgOH . Essas bandas são comuns a misturas de caulinita com argilominerais 2:1 dioctaedrais (RUSSEL; FRASER, 1994; MADEJOVÀ et al., 2002) e comumente associadas à fração argila dos solos de manguezais (SOUZA JÚNIOR et al., 2008; ANDRADE et al., 2014).

Figura 2.12 – Exemplos de espectros de FTIR na região de dobramentos dos grupos OH ($3500\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$). (A) espectros de amostras da fração $2\text{--}0,2\text{ }\mu\text{m}$; (B) espectros das amostras da fração $< 0,2\text{ }\mu\text{m}$. Nas duas Figuras as linhas correspondem, de cima para baixo, às amostras AC1_0-5 (cinza claro), AC2_60-80 (cinza médio), BR1_60-80 (cinza escuro) e BR2_0-5 (preto). A referência de cada pico assinalado na Figura se encontra no texto

2.3.8 Análises termais e decomposição dos picos das curvas derivativas termogravimétricas (DTG)

As análises termais, realizadas para amostras específicas de ambos os manguezais, apresentam resultados semelhantes entre si considerando-se a mesma fração. Os máximos relativos a cada evento de desidroxilação puderam ser visualizados somente após os procedimentos de decomposição dos padrões de DTG, em função da complexidade das curvas experimentais e da sobreposição dos picos na região de perda de água estrutural. Informações mais detalhadas sobre os picos individuais, resultantes do procedimento de decomposição, se encontram na Tabela 4 do ANEXO.

De forma geral, observam-se dois eventos máximos de perda de massa nas curvas (exemplos de curvas de TG e DTG interpoladas na Figura 2.13). O primeiro se encontra na região anterior ao ponto de inflexão em 50-80°C e corresponde à perda de água de hidratação (MACKENZIE, 1957), ou seja, água não estrutural relacionada às superfícies externas dos cristais e à região da entrecamada dos argilominerais 2:1 (HUGGETT; CUADROS, 2005). Na fração < 0,2 μm este evento é mais pronunciado, em função da maior quantidade de espécies com alta quantidade de camadas de esmectita (ver item 2.3.3).

A quantificação de água de hidratação e estrutural foi realizada de acordo com a estimativa da perda de massa associada ao primeiro evento citado, enquanto a água estrutural foi associada à região seguinte da curva (posteriormente decomposta; ver parágrafos seguintes). Os resultados se encontram na Tabela 2.7. As maiores perdas de água de hidratação estão associadas às amostras da fração < 0,2 μm , devido ao alto teor de esmectita das amostras, variando entre 8,2% e 15,64%. Nas duas únicas amostras da fração 2-0,2 μm analisadas, esses valores são de 3,37% (AC1_0-5) e 6% (BR2_0-5). As proporções de água estrutural variaram de 8,88% a 14,24%, dentro da faixa de variação entre a caulinita (aproximadamente 14% de água estrutural) e os argilominerais 2:1 (aproximadamente 5% de água em suas estruturas) (MACKENZIE, 1957), ressaltando a complexidade das assembleias.

As curvas experimentais de DTG foram decompostas na região correspondente aos eventos máximos de desidroxilação, aproximadamente entre 100°C e 800°C (Figura 2.14). Padrões complexos foram obtidos após a decomposição, revelando diversos eventos de perda de água estrutural, muitas vezes sobrepostos. Uma vez que os picos experimentais são normalmente sobrepostos, em função do aumento da velocidade da reação de perda de água à medida que a temperatura aumenta (MACKENZIE, 1957), mais de um pico de formato

Gaussiano foi utilizado para designar um evento de perda, gerando picos sobrepostos. Essa característica foi especialmente verificada para caulinita (DUDEK; CUADROS; FIORE, 2006).

Tabela 2.7 – Teores (%) de água de hidratação e de água estrutural (grupos OH associados aos argilominerais) calculados a partir das curvas de TG

	Água de hidratação (%)	Água estrutural (%)
BR1_0-5 (2-0,2 μm)	9,82	8,88
BR1_60-80 (< 0,2 μm)	10,68	10,75
BR2_0-5 (2-0,2 μm)	6,00	9,12
BR2_0-5 (< 0,2 μm)	11,52	9,12
BR2_60-80 (< 0,2 μm)	15,64	10,51
AC1_0-5 (2-0,2 μm)	3,37	14,24
AC1_0-5 (< 0,2 μm)	10,32	10,35
AC1_60-80 (< 0,2 μm)	9,26	10,84
AC2_5-10 (< 0,2 μm)	8,20	12,27
AC2_60-80 (< 0,2 μm)	8,24	12,31

Para a maior parte das amostras, até sete picos foram ajustados pelo processo de decomposição. Dois picos de intensidade maior, o primeiro no intervalo 400-447°C e o segundo, mais intenso, na faixa 440-490°C, foram posicionados para simular os máximos produzidos nas curvas experimentais (Figura 2.14). Eles foram associados às camadas de caulinita, apesar das temperaturas de desidroxilação de amostras padrão serem normalmente mais elevadas (~540°C) (MACKENZIE, 1957; DIXON, 1989). As razões para essas diferenças estão relacionadas ao uso de gás N₂ durante as análises experimentais (DUDEK; CUADROS; FIORE, 2006), ao tamanho reduzido dos cristais e à maior desordem estrutural do mineral (MELO et al., 2001). Exemplos se encontram na Figura 19.

Dois máximos, nos intervalos 595-612°C e 633-660°C (Figura 2.14), foram ajustados nas regiões assimétricas da curva experimental de DTG. Ambos os intervalos foram relacionados à esmectita ou I-S (DRITS et al., 1995). Incertezas nas posições exatas dos picos se devem a fatores não mensurados neste trabalho, tais como o caráter cis e trans dos sítios octaédricos (DRITS; BESSON; MULLER, 1995; DRITS; DERKOWSKI; McCARTY, 2012) e a composição química desses mesmos sítios (MULLER et al., 2000). Outro pico foi considerado entre as faixas citadas acima, na região de 550°C. Ele foi atribuído ao evento desidroxilação das fases K-S de composição intermediária (DUDEK; CUADROS; FIORE,

2006). O ajuste desse pico nas curvas experimentais se deu em função da grande quantidade de fases K-S observadas através dos dados de DRX.

Figura 2.13 - Exemplos de curvas de TG (linha cinza clara) e de DTG (linha cinza escura) de ambas as frações analisadas. Os pontos de inflexão das curvas de TG coincidem exatamente com os picos nas curvas de DTG, cujos máximos representam os principais eventos de desidroxilação. As curvas de DTG não estão na escala original, sendo apenas adaptadas às curvas de TG (continua)

Figura 2.13 - Exemplos de curvas de TG (linha cinza clara) e de DTG (linha cinza escura) de ambas as frações analisadas. Os pontos de inflexão das curvas de TG coincidem exatamente com os picos nas curvas de DTG, cujos máximos representam os principais eventos de desidroxilação. As curvas de DTG não estão na escala original, sendo apenas adaptadas às curvas de TG (conclusão)

Um pico na faixa de 289-364°C foi ainda ajustado em todos os padrões (Figura 2.14). Ele é usualmente atribuído à desidroxilação de goethita (HUGGETT; CUADROS, 2005). Entretanto, como todos os óxidos de Fe foram eliminados com uso de solução de ditionito-citrato-bicarbonato (MEHRA; JACKSON, 1960), foi assumido que este pico de intensidade considerável não poderia estar relacionado ao mineral citado, mas sim a um evento de desidroxilação de filossilicato rico em Fe, como ilita férrica ou I-S com altos teores do elemento. Outra possibilidade é a presença de moléculas orgânicas remanescentes, que produziriam eventos de desidroxilação próximos à região, conjuntamente aos argilominerais ricos em Fe (CUADROS et al., 2013).

O efeito de altos teores de Fe e Mg na lâmina octaedral no processo de desidroxilação é complexo, levando à migração de cátions octaedrais de sítios trans para sítios cis distorcidos de coordenação 5 (formados após a perda de água estrutural e reorientação do oxigênio residual) e a diversas modificações cristalográficas, que tendem a reduzir a temperatura de desidroxilação dos argilominerais (HELLER-KALLAI; ROZENSON, 1980; MULLER et al., 2000). Essa interpretação, apesar de relativamente incerta, explica a presença desses picos em todos os padrões, mesmo após a desferificação das amostras.

Figura 2.14 - Exemplos de picos ajustados em curvas de DTG para as frações 2-0,2 μm e < 0,2 μm das amostras BR2_0-5 e AC_0-5. Os valores na legenda correspondem aos máximos observados para cada evento de desidroxilação (253 – 368°C – illita férrica; 356-425 °C – caulinite; 442-476 °C – caulinite; 533-548 °C – K-S; 595 – 603 °C – esmectita/I-S; 640-667 °C – esmectita/I-S) (continua)

Figura 2.14 - Exemplos de picos ajustados em curvas de DTG para as frações 2-0.2 μm e < 0.2 μm das amostras BR2_0-5 e AC_0-5. Os valores na legenda correspondem aos máximos observados para cada evento de desidroxilação (253 – 368°C – illita férrica; 356-425 °C – caulinita; 442-476 °C – caulinita; 533-548 °C – K-S; 595 – 603 °C – esmectita/I-S; 640-667 °C – esmectita/I-S) (conclusão)

Grandes diferenças entre as amostras sujeitas aos procedimentos experimentais e de decomposição não foram notadas, com exceção da amostra AC1_0-5. A configuração da curva experimental, com duas caudas assimétricas e um máximo na região intermediária, levou ao ajuste de sete curvas teóricas. O primeiro não foi atribuído a nenhum argilomineral em função da temperatura muito baixa, sendo possivelmente associado a algum óxido remanescente após a extração com ditionito. A área dos picos correspondentes ao evento a ~300°C (ilita férrica) e à desidroxilação de esmectita/I-S na região de 600-700°C, relativamente proporcional à quantidade dos minerais, é mais alta nessa amostra, fato associado à alta quantidade de argilominerais 2:1 nesse conjunto de amostras.

2.3.9 Caracterização físico-química da água intersticial

Os valores de pH e Eh (Tabela 2.8) medidos no campo são típicos para os solos de manguezais do território brasileiro (FERREIRA et al. 2007ab; ALBUQUERQUE et al., 2014) e oferecem condições ideais para a redução dos óxihidróxidos de Fe^{3+} e sulfatos oriundos da água do mar. O pH oscilou de 5,2 (na profundidade 5-10 cm do ponto 2 de Bragança) a 7.91 (na profundidade 40-60 cm do ponto 1 de Bragança). Os valores de Eh oscilaram de 417 mV (5-10 cm, ponto 2 de Bragança) a - 161 mV (60-80 cm, ponto 1 de Acaraú).

De modo geral, observa-se a tendência de diminuição de Eh em profundidade, embora alguns pontos de oxidação, com valores de Eh superiores a 100 mV, estejam presentes em zonas relativamente profundas, fato que provavelmente deve estar diretamente associado a uma zona oxidada pela maior concentração de raízes ou de cavidades produzidas por bioturbação (FERREIRA et al., 2007a). Nas zonas de superfície (até 10 cm) os valores de Eh apresentam média de 281 mV, confirmando que nos horizontes superficiais há condições oxidantes na maioria dos manguezais durante as marés baixas.

Abaixo dessas profundidades há predomínio de condições subóxicas (Eh até 250 mV) e anóxicas (Eh menor que 100 mV), que criam condições ideais para a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} solúvel e dos sulfatos a sulfetos, que normalmente se combinam para a formação de diversos sulfetos de Fe metaestáveis (greigita, mackinawita) e grande quantidade de pirita (FeS_2), estudada com grande detalhe por Ferreira et al. (2007a) e Otero et al. (2006). Além disso, o processo de redução microbiana do Fe e S também produzem alcalinidade, que elevam o pH do meio a valores próximos a 6,7-7,9, embora nas zonas de maior Eh, o pH tende a aumentar em função da oxidação pontual dos sulfetos de Fe.

Apesar dessa relação normalmente inversa entre pH e Eh, não foi encontrada uma correlação negativa significativa entre os dados ($R^2 = 0,174$). Isso pode ser explicado pela grande variabilidade do Eh, sujeito a grandes variações em função de pequenas zonas oxidadas, muitas vezes criadas pela presença de raízes e efeito da bioturbação por caranguejos, mesmo em maiores profundidades (FERREIRA et al., 2007b). As medições de campo são pontuais e podem não expressar as variações diárias que este atributo sofre com as variações da maré e bioturbação, Além disso, há limitações instrumentais relacionadas às medições, embora esta é maneira mais confiável de obtenção dos dados, já que após a coleta das amostras e transporte até o laboratório (muitas vezes por longas distâncias) começam ocorrer alterações físico-químicas que alteram este parâmetro (oxidação de sulfetos de Fe).

A determinação de cátions na água intersticial confirma a tendência observada para os valores de condutividade, sendo os valores de Na, Mg, Ca e K extremamente elevados. A origem desses elementos está diretamente relacionada à influência diária das marés, que carregam altas quantidades desses elementos oriundos das águas do oceano. O Na no manguezal de Acaraú tem valores médios muito maiores do que os observados em BR, uma evidência do processo de concentração mais pronunciado nesse manguezal.

Os elementos K e Mg, diretamente relacionados com a composição elementar dos argilominerais, apresentam tendência semelhante, com concentrações mais elevadas no ponto 1 de Acaraú, seguido do ponto 2 de Acaraú e do ponto 1 de Bragança, sendo esta tendência diferente somente para o K, que é superior no ponto 2 de Acaraú. Os valores são semelhantes aos observados na água intersticial de um manguezal de Santa Catarina (GRACE et al., 2008), embora a condutividade elétrica e os valores de Na sejam menores na maioria dos pontos amostrados pelos autores em comparação aos obtidos neste trabalho.

O Si, elemento fundamental na precipitação de argilominerais apresenta tendência inversa à observada para Na, K, Mg e Ca. Em Bragança, os valores são superiores em relação aos de Acaraú, chegando a valores médios até dez vezes superiores. Em comparação aos dados observados por Ovalle et al. (1990) para água intersticial de um manguezal da baía de Sepetiba (RJ), os valores de Acaraú apresentam-se semelhantes, embora em Bragança os valores sejam bem superiores, sobretudo no ponto BR1.

Os teores totais de Fe em BR1 são bem mais elevados do que os observados nos demais pontos analisados, inclusive em relação a BR2. Esse alto teor pode ter relação com o maior aporte de óxidos pedogênicos de áreas continentais, que são reduzidos e se solubilizam na água intersticial do manguezal de Bragança. Em Acaraú, os valores são baixos devido ao menor aporte desses componentes (ALBUQUERQUE et al., 2014) e a granulometria franco-arenosa prevalecente (ANDRADE et al., 2014) inibam as condições de redução. Já a diferença entre BR1 e BR2 provavelmente se deva à maior influência da água do mar em BR2, em função de sua proximidade com o canal de maré.

2.4 Discussão

2.4.1 Correlação dos dados estruturais

Os resultados das análises estruturais baseadas em diversas técnicas e modelagens foram submetidas à análise de correlação para a verificação de imprecisões em algum dos

procedimentos. A modelagem dos padrões orientados de DRX com o ClaySIM foi testada a partir da correlação do número total de camadas expansivas (Tabelas 2.2 e 2.3; Figuras 2.5 e 2.6) e os teores de água de hidratação calculados pelas curvas de TG (Tabela 2.7) (CUADROS et al., 2013). Uma correlação relativamente alta foi encontrada entre os dois parâmetros para as amostras de ambas as frações (Figura 2.15), o que demonstra que o teor total de camadas expansivas inseridas na modelagem do DRX apresenta coerência em relação à real composição mineralógica das amostras estudadas.

Figura 2.15 – Correlação entre os dados de água hidratação calculados pelas curvas de TG (Tabela 1.7) e o total de camadas de esmectita (Tabelas 1.2 e 1.3) para as amostras correspondentes. A correlação positiva entre os dois parâmetros reforça a precisão das modelagens do DRX realizadas com o programa *ClaySIM*, uma vez que dados de técnicas diferentes se assemelham

Do mesmo modo, também foram testadas as correlações entre os dados das modelagens dos padrões orientados do DRX com as decomposições dos picos 060. O teor total de camadas de caulinita, esmectita e ilita calculado com o *ClaySIM* foi comparado aos teores totais de caulinita e os totais de argilominerais 2:1 baseados na área dos picos. Devido à impossibilidade de associar os picos di ou trioctedrais a cada espécie (esmectita ou ilita), os valores foram somados e comparados aos totais de ilita e esmectita das modelagens dos padrões orientados.

As correlações são altas para as duas frações, sobretudo para a fração 2-0,2 μm (Figura 2.16), apesar da grande quantidade de picos associados a argilominerais 2:1 após a decomposição dos picos 060. Na fração < 0,2 μm , os coeficientes de correlação são menores, muito provavelmente em função da grande quantidade de fases interestratificadas, o que diminui a exatidão dos resultados das modelagens. Entretanto, a relação entre os resultados dos dois conjuntos de técnicas é alta, sobretudo se considerarmos possíveis efeitos que os altos teores de Fe têm na difração dos picos 060 (DEOCAMPO et al., 2009).

Figura 2.16 - Correlação entre os teores totais de camadas calculadas pela modelagem com o ClaySIM e os teores totais calculados pela área dos picos 060 decompostos. (A) correlação entre teores de caulinita para a fração 2-0,2 μm ; (B) correlação entre os teores totais de argilominerais 2:1 para a fração 2-0,2 μm ; (C) correlação entre teores de caulinita para a fração < 0,2 μm ; (D) correlação entre os teores totais de argilominerais 2:1 para a fração < 0,2 μm

2.4.2 Processos de transformação mineral

O conjunto de dados relacionados à caracterização das duas frações estudadas em ambos os manguezais indica a predominância de diversos argilominerais de composição complexa. Essa grande quantidade de fases é especialmente visível na fração < 0,2 μm , que inclui diversos interestratificados K-S em uma grande faixa composicional e I-S. Essa diversidade de minerais não havia sido detectada pelos métodos de análise mais simples realizados em trabalhos anteriores. Além do detalhamento estrutural e químico provido pelas técnicas aqui usadas, há evidências de processos de transformação mineral envolvendo as fases descritas.

Considerando as altas taxas de sedimentação nos manguezais e que a caulinita é o mineral mais comum nos solos brasileiros, é plausível supor que há grandes quantidades desse mineral nos manguezais herdados dos solos continentais adjacentes (ANDRADE et al., 2014). Contudo, os dados aqui produzidos sugerem que mesmo as fases anteriormente descritas como caulinita de cristalinidade mais elevada (picos mais intensos e simétricos nos padrões orientados de DRX) apresentam modificações químicas e estruturais nos manguezais. O

principal aspecto a se considerar é que se alguma alteração esteja ocorrendo esta deve ser a interestratificação com esmectita, mesmo que em pequenas quantidades (entre 1% e 4%) e altos teores de Fe octaedral (ver Tabelas 2.2 e 2.3). Essa ocorrência de camadas esmectíticas, mesmo que em pequenas quantidades, podem ser a explicação para a diminuição de intensidade e da simetria dos picos basais observados por Vilhena et al. (2010) em manguezais, quando comparados a amostras de solos caulíníticos de regiões próximas ao manguezal de Bragança.

Contudo, a característica mais marcante das assembleias é o grande intervalo composicional entre as diversas fases K-S introduzidas nas modelagens do DRX. As condições químicas da água intersticial (ver Tabela 2.8), dominadas por elevados teores de cloretos, cátions básicos, enxofre advindo da água do mar, silício derivado da dissolução de organismos planctônicos (MICHALOPOULOS; ALLER, 2004, 1995) e pelo Fe solúvel derivado da redução microbiana estão fora das condições ideais para o equilíbrio da caulinita (LINDSAY, 2001; TARDY; DUPLAY, 1994). A destruição da caulinita em solos sujeitos a altas salinidades já havia sido observada por Taylor, Day e Meredith (2012), levando à precipitação de minerais do grupo da esmectita e sílica amorfa. Entretanto, nas condições estudadas por esses autores, o processo sugerido é de dissolução total seguida de recristalização das referidas fases.

Nos manguezais estudados, a alta quantidade de fases K-S, desde composições caulíníticas (fases K-S com 96-99% de caulinita e com 70-90% de caulinita) às com valores intermediários (ver amostras da fração $< 0,2 \mu\text{m}$ do ponto AC2, Tabela 2.3) e predominância de esmectita (mais de 70% de camadas de esmectita) sugere que uma transformação gradual de caulinita em esmectita esteja ocorrendo. Essas transformações devem ocorrer, portanto, sem a dissolução completa da caulinita, mas envolvendo mudanças estruturais nos cristais depositados no ambiente, sobretudo na fração $< 0,2 \mu\text{m}$.

Essas transformações estruturais devem ocorrer como uma combinação entre dissoluções parciais seguidas de reprecipitações localizadas e posteriormente via reações de estado-sólido, que podem ocorrer nos argilominerais em baixas pressões e temperaturas (CUADROS, 2012). Essas transformações são confinadas a pequenos volumes no *lattice* dos minerais, promovendo rearranjo de átomos e difusão através da entrecamada hidratada.

A partir dessa dinâmica de transformação sugerida, os cristais recém-depositados devem ser representados pela fase K-S praticamente caulínítica. Neste momento, a transformação ainda alterou pouco a estrutura 1:1, sendo as modificações iniciadas nas bordas dos cristais e zonas de maiores defeitos estruturais (HUERTAS; CHOU; WOLLAST, 1998, 1999),

promovendo a dissolução parcial da estrutura da caulinita e a adição de uma nova lâmina tetraedral de Si e de Fe e Mg substituindo Al nos octaedros (McCARTY et al., 2004), produzindo domínios de camadas esmectíticas. O alto teor de Fe verificado nas modelagens dessa fase é uma evidência desse processo. Esta etapa deve ser caracterizada como dissolução parcial seguida de reprecipitação, pois envolve principalmente a liberação e a absorção de espécies em solução (CUADROS, 2012).

À medida que a nova camada 2:1 se expande para áreas internas dos cristais, decorrente da adição de tetraedros de Si na estrutura parcialmente dissolvida e da substituição de Fe e Mg por Al nos sítios octaédrais, novos domínios esmectíticos se formam e alteram mais drasticamente a estrutura inicial da caulinita. Entretanto, a maior parte dos domínios ainda é caulínítica. Essa etapa do processo está associada às fases K-S que possuem 70-90% de camadas de caulinita. Apesar de caulíníticas, essas fases apresentam visível redução de ordenamento estrutural, uma vez que os valores de *N_{med}* e *N_{max}* são bem inferiores aos introduzidos na fase descrita no parágrafo anterior.

A etapa posterior da transformação leva ao predomínio de domínios esmectíticos, à medida que as zonas mais internas dos cristais são transformadas. Nesse ponto a formação da nova lâmina tetraedral e as modificações octaédrais (introdução de Fe e Mg) já provocaram drástico aumento de carga na camada, compensado pela fixação dos cátions abundantes na solução (Ca, Mg, Na, K etc.). O caráter predominantemente esmectítico é visualizado nos padrões orientados de DRX, que nos dados de modelagem estão representados pelas fases K-S com 70-90% de camadas de esmectita.

As modificações presentes nessa etapa da transformação devem ser caracterizadas, sobretudo, como transformações de estado sólido, pois envolvem a difusão de íons pela estrutura, especialmente pela nova entrecamada formada nos domínios mais esmectíticos, e incorporação pontual de Mg e Fe nos octaedros preenchidos por Al, remanescentes de caulinita. As transformações internas não envolvem a destruição de grandes volumes do cristal e sua solubilização para a solução do solo, mas sim a transformações confinadas a pequenos volumes da estrutura, estando desse modo mais próximas aos processos assim considerados (CUADROS, 2012).

As Figuras 2.17 e 2.18 evidenciam melhor as tendências de transformação gradual discutidas, sobretudo na fração < 0,2 μm (Figura 2.18). Considerando- os intervalos de 10% de interestratificação na composição entre cada espécie “pura”, é notório que as fases K-S se distribuem largamente entre fases intermediárias, sobretudo na fração < 0,2 μm . Essa distribuição gradual entre cada extremidade composicional é uma forte evidência do processo

de transformação, considerando-se as condições da água intersticial dos manguezais (ver Tabela 2.8, item 2.3.9). No ponto AC2 da fração $< 0,2 \mu\text{m}$ de Acaraú, a transformação é ainda mais notável pela presença do componente K-S com composição intermediária (40-60% de camadas de caulinita). Esse comportamento não é tão visível na fração $2-0,2 \mu\text{m}$, o que reforça o fato de que as modificações são mais rápidas na fração menor, provavelmente em função da maior área superficial das partículas e maior quantidade de defeitos estruturais associados.

A possibilidade de herança de fases K-S dos solos continentais não pode ser descartada, sobretudo em Acaraú, onde os solos continentais das áreas interiores da bacia do rio Acaraú são dominados por solos com altos teores de 2:1 expansivos (BÉTARD et al., 2009). Já para as áreas interiores próximas a Bragança, a situação é diferente. Vilhena et al. (2010) verificaram predomínio de solos cauliníticos em áreas continentais similares às que ocorrem próximas a Bragança, com quantidade muito pequenas de argilominerais 2:1. Mesmo com essa limitação do material de origem, o mesmo intervalo de fases K-S é observado em Bragança, apesar das diferenças em relação às áreas fontes. Por esse motivo, é plausível supor que as reações descritas acima tenham natureza semelhante nos dois manguezais, apesar das características ambientais distintas, e que sejam controladas pelas condições geoquímicas da água intersticial.

A transformação da estrutura 2:1 recém-formada deve continuar, provavelmente por meio do aumento de carga na camada decorrente das modificações estruturais. Esse processo leva à ilitização gradual dos minerais de composição esmectítica, também via fases interestratificadas. Em ambos os solos há evidências desse processo, onde fases I-S de composição intermediária são visíveis entre esmectita e ilita (ver Figuras 2.17 e 2.18). Os fatores que controlam essas reações são, contudo, diferentes. Segundo Hugget e Cuadros (2005), a presença de Fe na lâmina octaedral é o principal fator indutor da ilitização de esmectita em superfície, já que o aumento de carga na camada necessário para promover a transformação está diretamente relacionado à redução microbiana do Fe^{3+} em Fe^{2+} , apesar das condições de alta salinidade induzirem outras modificações, já descritas em ambientes autigênicos (PORRENGA, 1968; DECONINCK et al., 1988). A redução microbiana de Fe octaedral tem sido experimentalmente reportada (STUCKI; KOMADEL; WILKINSON, 1987; STUCKI, 2008; LIU et al., 2012; KOO et al., 2014) e é considerada um importante fator para o processo de ilitização em condições de superfície (HUGGETT; CUADROS, 2005).

Os dados de espectroscopia Mössbauer (ver tabela 2.4 e figura 2.8) demonstram que o Fe^{2+} está presente nas amostras de ambas as frações, mas especialmente na fração 2-0,2 μm , onde a ilita se concentra. A associação entre o Fe^{2+} e a ilita é visível pelas configurações gerais do espectro e indica que o processo de redução do Fe octaedral está intimamente ligado ao aumento dos teores do mineral. Desse modo, o aumento de carga na camada está intimamente associado a esse processo, uma vez que os dados de modelagem e de MET-EDS indicam a predominância de fases esmetíticas ricas em Fe. As condições físico-química dos solos de manguezais, dominadas por saturação hídrica e altos teores de matéria orgânica são ideais para que o processo de redução ocorra nos argilominerais citados.

Considerando os dados de Mössbauer como valores médios de Fe^{2+} octaedral nos cristais de ilita analisados por MET-EDS, importantes tendências indicam ainda forte associação entre a transformação gradual de esmetita em ilita com o acréscimo de proporção de Fe^{2+} nos sítios octaedrais (Figura 2.19). Na figura 2.19A a relação significativa entre o aumento do teor de Fe^{2+} e o aumento de carga na camada é evidente, tendência também acompanhada pelo teor de K na entrecamada (Figuras 2.19B e 2.19D). Esse comportamento é igualmente acompanhado pelo aumento dos teores de Mg octaedral (Figura 2.19C), outro importante fator que leva à modificação na lâmina octaedral e ao aumento da carga na camada necessário para a ilitização da esmetita. O aumento dos valores de Mg octaedral se inicia ainda no processo de transformação de caulinita em esmetita, à medida que o Mg substitui o Al octaedral.

Figura 2.17 – Diagramas de distribuição das fases na fração 2-0,2 μm , considerando os intervalos de 10% de interestratificação entre membros de composição “pura”, correspondentes aos principais grupos de argilominerais encontrados nos dois manguezais estudados. Nessa fração, a ausência de concentração entre os intervalos composicionais sugere que as transformações graduais envolvendo interestratificados é menos intensa quando comparada à fração < 0,2 μm (continua)

Figura 2.17 – Diagramas de distribuição das fases na fração 2-0,2 μm , considerando os intervalos de 10% de interestratificação entre membros de composição “pura”, correspondentes aos principais grupos de argilominerais encontrados nos dois manguezais estudados. Nessa fração, a ausência de concentração entre os intervalos composicionais sugere que as transformações graduais envolvendo interestratificados é menos intensa quando comparada à fração < 0,2 μm (conclusão)

Figura 2.18 – Diagramas de distribuição das fases na fração < 0,2 μm , considerando os intervalos de 10% de interestratificação entre membros de composição “pura”, correspondentes aos principais grupos de argilominerais encontrados nos dois manguezais estudados. A grande quantidade de fases de composição intermediária entre os membros de composição pura sugere a existência de processos graduais de transformação envolvendo os argilominerais caracterizados (continua)

Figura 2.18 – Diagramas de distribuição das fases na fração < 0,2 μ m, considerando os intervalos de 10% de interestratificação entre membros de composição “pura”, correspondentes aos principais grupos de argilominerais encontrados nos dois manguezais estudados. A grande quantidade de fases de composição intermediária entre os membros de composição pura sugere a existência de processos graduais de transformação envolvendo os argilominerais caracterizados (conclusão)

Os dados de decomposição dos picos 060 reforçam o fato dessas modificações estarem atreladas à presença de fases com maior carga na camada. Os padrões da fração 2-0,2 μ m, em amostras de ambos os manguezais, indicam claramente a presença de maiores proporções de

componentes trioctaedrais (BROWN; BRINDLEY, 1980) e de maiores teores de Fe octaedral (VINGIANI et al., 2004) na fração mais grossa da argila, representados respectivamente pelos picos a $\sim 1,53 \text{ \AA}$ e $1,52 \text{ \AA}$. Essa situação é contrastante com a fração mais fina, onde os componentes dioctaedrais associados aos argilominerais 2:1 são predominantes (Figura 2.18). Essa relação entre a presença de picos trioctaedrais e o maior teor de camadas de illita é outro forte indicativo estrutural de que altos teores de cátions bivalentes estão associados à presença de illita.

O aumento de carga na camada é, por fim, balanceado pela fixação de cátions em solução. A forte relação positiva entre K (principal cátion atribuído à illita; NEWMAN; BROWN, 1987) e carga na camada (Figura 2.19D) corrobora bem essa ideia. Contudo, há evidências de que NH_4^+ também esteja fixado na entrecamada do mineral, seja pela existência da banda a 1450 cm^{-1} nos espectros de FTIR (Figura 2.11) ou pelos baixos teores de K inseridos na entrecamada da maior parte dos minerais com camadas de illita na modelagem feita com o ClaySIM.

Embora normalmente descrita em ambientes diagenéticos (NADEAU; BAIN, 1986; SUCHA; KRAUS; MADEJOVÁ, 1994; DRITS; LINDGREEN, SALYN, 1997), a fixação de NH_4^+ já foi verificada experimentalmente em condições de superfície (SUCHA; SIRANOVA, 1991). Em solos continentais, a presença de “coatings” de matéria orgânica na superfície dos cristais de argilominerais pode ser um fator que facilita o processo de fixação (ZHANG et al., 2013). Nesse caso, a presença de NH_4^+ em solução nos solos de manguezais brasileiros (OVALLE et al., 1990; LARA; DITTMAR, 1999) aliada aos elevados teores de carbono orgânico nos solos estudados (COHEN et al., 2005; ALBUQUERQUE et al., 2014, ANDRADE et al., 2014) são condições favoráveis para a fixação do cátion pelas estruturas 2:1 com alta carga na camada.

O diagrama de distribuição das fases mostrado nas Figuras 2.17 e 2.18 demonstra ainda que a reação de transformação de esmectita em illita procede de maneira diferente quando comparada à transformação de caulinita para esmectita. Mesmo na fração $< 0,2 \text{ \mu m}$, há poucos componentes intermediários entre esmectita e illita. Essa distribuição mostra que a transformação ocorre mais rapidamente entre os dois membros de composição pura, ou mesmo produzindo fases intermediárias em quantidades muito pequenas, não detectáveis pela modelagem dos padrões orientados. Isso provavelmente ocorre em função da maior similaridade entre as estruturas e pela provável rapidez do processo de redução microbiana do Fe octaedral, que em condições experimentais ocorre facilmente (LIU et al., 2012; KOO et al., 2014).

A dinâmica de transformações apresentada é relativamente similar à sugerida por McCarty et al. (2004) para a assembleia $< 2 \mu\text{m}$ de sedimentos Terciários formadas na interface de ambientes marinhos, lacustres e fluviais, no sul da Grã-Bretanha. Os autores sugerem que a transformação de interestratificados caulinita-esmectita-vermiculita em bertierina-nontronita-vermiculita ocorre via transformações de estado-sólido, pela gradual substituição de Al por Fe e Mg na lâmina octaedral. A existência de ambientes redutores é indicada pela alta quantidade de Fe^{2+} na estrutura da bertierina e nontronita, que levaram finalmente à formação de interestratificados glauconita-nontronita, também sugerida por Hugett e Cuadros (2005, 2010) no mesmo grupo de sedimentos.

Figura 2.19 – Correlação entre dados estruturais calculados a partir dos cálculos de fórmulas químicas, obtidos a partir das análises de MET-EDS e da espectroscopia Mössbauer. (A) Fe^{2+} octaedral vs. carga na camada; (B) Fe^{2+} octaedral vs. K na entrecamada; (C) Fe^{2+} octaedral vs. Mg na entrecamada; (D) carga na camada vs. K na entrecamada. Essas correlações entre os componentes estruturais e o Fe^{2+} são indicativos que o aumento de carga na camada está associado à presença do Fe^{2+} .

O conjunto de ideias discutidas não exclui a existência de outros processos anteriormente descritos relacionados à formação de argilominerais 2:1. A precipitação de esmectita férrica diretamente das soluções saturadas não está descartada, em função das características físico-químicas presentes nas soluções. Este processo, proposto por alguns autores em trabalhos prévios (Souza Júnior et al., 2008, 2010; NÖEL et al., 2013) deve operar em conjunto com as reações envolvendo interestratificados e aumento de carga na camada.

Entretanto, devido ao aporte intenso de caulinita nos dois solos estudados, acredita-se que as reações aqui descritas devam ser o principal processo operante nos solos de manguezais.

2.4.3 Diferenças entre os pontos amostrados

Em ambos os manguezais amostrados, algumas características gerais das assembleias se mantêm nas duas frações analisadas. O alto teor de interestratificados e altos teores de Fe octaedral nas espécies são notáveis a partir dos dados produzidos pelo ClaySIM. Para ambos os locais, assembleias mais complexas estão associadas à fração $< 0,2 \mu\text{m}$, fato que está relacionado aos processos de transformação que provavelmente ocorrem nos manguezais (ver item 2.4.2) e devem ser mesmo mais intensos nessa fração, de maior área superficial específica. Os demais dados estruturais também se assemelham, tais como a decomposição dos picos 060, as composições químicas dos cristais analisados por MET-EDS e os espectros de FTIR.

Entretanto, há algumas diferenças importantes que podem estar diretamente associadas com os processos de formação dos minerais. A primeira diferença importante é o elevado teor de ilita na fração 2-0,2 μm , nos dois pontos amostrados em Acaraú. A ilita férrica pura domina quantitativamente a maior parte das profundidades analisadas, em contraste com a predominância de caulinita na fração mais grossa da argila de Bragança. Esse fato deve estar associado com as características geoquímicas das áreas fontes de sedimentos de ambas as áreas: predomínio de caulinita formada nos solos intemperizados formados a partir dos materiais do Grupo Barreiras que margeiam a costa paraense e grande quantidade de minerais 2:1 nas áreas continentais interiores da bacia do rio Acaraú, apesar das extensas áreas de tabuleiros relacionadas ao Grupo Barreiras na costa cearense contribuindo com grandes quantidades de caulinita para o manguezal de Acaraú.

A simples herança de materiais no caso de Acaraú explica parcialmente esse alto conteúdo de ilita nos solos, por duas razões. Em primeiro lugar, a ilita formada nos solos continentais tem teores baixos de Fe (BÉTARD et al., 2009). Foram introduzidos dois tipos de ilita nas modelagens, uma aluminosa com maior ordenamento estrutural (altos valores de N_{med} e N_{max}) e outra férrica, com menores valores N_{max} e N_{med} . A primeira, pelas suas características estruturais, deve ser herdada das áreas continentais, enquanto a segunda é provavelmente resultado das transformações minerais que ocorrem no ambiente, como discutido no item 2.4.3.

O segundo fator combina os processos de deposição e as transformações que ocorrem no solo de manguezal. Os altos teores de esmectita herdados do continente são um fator que leva à maior formação desse mineral em Acaraú, considerando-se que a ilita férrica é resultado da transformação estrutural da esmectita, via fase de composição intermediária I-S. Uma vez depositados, os cristais de esmectita são transformados diretamente em ilita, antes que a etapa de transformação caulinita-esmectita via K-S seja necessária. Ou seja, a formação de ilita é acelerada pela deposição de fases esmectíticas vindas do continente, o que explica as altas quantidades do mineral na fração 2-0,2 μm .

O manguezal de Acaraú, em condição ambiental bastante diferente da maior parte da costa brasileira, também apresenta características que certamente favorecem as reações citadas. As diferenças significativas entre os valores de Eh e pH nos períodos seco e úmido são bastante pronunciados, certamente induzidos pelas altas taxas de evapotranspiração no manguezal durante o período mais seco (NÓBREGA et al., 2013). Essas variações no estado de umidade e nas condições físico-químicas gerais do solo são reportadas como ideais para as reações de ilitização em diversos ambientes (DECONINCK et al., 1988; HUGGETT; CUADROS, 2005, 2010; McCARTY et al., 2004), o que torna este manguezal ainda mais propenso à formação de ilita a partir de esmectita.

As diferenças de composição mineralógica dentro dos solos de manguezais amostrados são sutis, mas evidenciam algumas características importantes associadas provavelmente ao tempo de deposição dos sedimentos, um dos critérios adotados para amostragem (ver item 2.2.2). Em Bragança, o ponto BR2 apresenta maiores teores totais de caulinita em relação ao ponto BR1 (Figura 2.5) na fração 2-0,2 μm , sobretudo em superfície. Este fato pode ser explicado pelo provável maior tempo em que ocorreu a deposição do material continental, considerando-se o modelo de evolução do manguezal (BEHLING; COHEN, LARA, 2001; COHEN et al., 2005). Essa tendência se inverte na fração mais fina, provavelmente devido à maior reatividade na transformação de caulinita para esmectita. Além disso, há maiores teores totais de cátions em solução no ponto BR2 (ver Tabela 2.8), que possivelmente condicionam maiores taxas de transformação em esmectita nessa fração.

Na fração < 0,2 μm as amostras dos pontos AC1 e AC2 de Acaraú se mostram diferentes entre si. O ponto AC2 possui teores totais de caulinita superiores (ver Tabela 2.3 e Figura 2.6), em função da maior quantidade de fases K-S, incluindo a de composição intermediária. Essa característica pode também estar relacionada à menor idade dos sedimentos nessa posição do manguezal, de modo que a maior parte da caulinita nessa fração

ainda está em processo de transformação gradual para esmectita. No ponto AC1, os teores de esmectita se assemelham a partir da profundidade 20-30 cm, outra evidência que a transformação já se encontra em estágio relativamente mais avançado.

A grande homogeneidade em relação às profundidades deve ser resultado de dois processos que ocorrem concomitantemente: o retrabalhamento dos sedimentos dentro do próprio estuário pelas correntes de maré, que propicia a remobilização e redeposição dos minerais em locais diferentes; e a bioturbação pela macrofauna, que mistura verticalmente as partículas do solo (FERREIRA et al., 2007b; STIEGLITZ; CLARK; HANCOCK, 2013). Ambos os processos impedem a formação de zonas com maior concentração de minerais depositados (que deveria ser maior na superfície) ou transformados (que deveria se concentrar nas maiores profundidades).

2.4.4 Condições geoquímicas da água intersticial e processos de transformação mineral

Os dados descritos neste trabalho são derivados de medições pontuais, realizadas em apenas um estado de umidade do solo e somente em uma estação climática. Alguns trabalhos demonstram que há grande variação nos atributos da água intersticial de solos de manguezais ao longo do ano e mesmo entre os diferentes tipos de marés, para a maior parte dos elementos associados à formação dos argilominerais, tais como o Fe (OTERO et al., 2006, 2009), nos cátions básicos solúveis (GRACE et al., 2008), nitrogênio e silício (OVALLE et al., 1990; LARA; DITTMAR, 1999). Entretanto, apesar dessas variações consideráveis, supõe-se que as características centrais da água intersticial não sejam modificadas a ponto modificar os processos de transformação mineral aqui relatados, com exceção à estação seca para o manguezal de Acaraú (NÓBREGA et al., 2013), onde pode haver drásticas modificações nos valores de pH e Eh, como já discutido no item 2.4.3.

A caracterização da água intersticial demonstra que os processo de salinização e de redução predominam em ambos os manguezais, fato corroborado pelos altos teores de cloretos, cátions básicos e enxofre, e dos baixos valores de Eh. Os teores de Si são mais elevados do que os encontrados na água do mar, fato que pode ser explicado pelas características do manguezal, onde os altos teores de corpos biogênicos silicosos, como diatomáceas, esponjas (MALDONADO et al., 2010;) e mesmo fitólitos (DAS et al., 2014), propiciam a disponibilização do elemento através de sua rápida ciclagem (MALDONADO et al., 2010; MICHALOPOULOS; ALLER, 2004).

Em Bragança, os valores de Si em solução são notavelmente maiores no ponto BR1, estabelecido há mais tempo (BEHLING; COHEN; LARA, 2001; COHEN et al., 2005), e onde provavelmente o processo de ciclagem do elemento é igualmente mais antigo. O ponto BR2 tem valores similares aos encontrados em Acaraú, embora a dinâmica da disponibilidade de Si neste manguezal deva ser alterada drasticamente no auge da estação seca, onde o pH do solo pode atingir valores próximos a 8,0. A dinâmica do Si nos ambientes estuarinos tropicais é controlada pela interação entre a dissolução da sílica biogênica e a formação de argilominerais (MICHALOPOULOS; ALLER, 1995, 2004), de modo que a compreensão exata dessa dinâmica nas áreas estudadas exige uma caracterização mais detalhada dos componentes biogênicos e da variabilidade temporal do elemento em solução. Entretanto, a dissolução desses corpos biogênicos deve atuar diretamente na disponibilização do elemento para a adição das lâminas tetraedrais na estrutura da caulinita, ajudando a promover as reações de estado-sólido descritas no item 2.4.2.

Os teores de Fe são superiores no manguezal de Bragança, sobretudo no ponto BR1. O maior aporte de óxidos de Fe continentais, derivados dos solos mais intemperizados das áreas continentais do estado do Pará, certamente é a principal razão que explica essa diferença. Em Acaraú, cuja bacia é dominada por solos pouco intemperizados, o aporte desses componentes é sem dúvida reduzido, condicionando menores valores em solução após a precipitação de sulfetos de Fe (nas zonas anóxicas ou subóxicas) e óxidos de Fe instáveis (nas zonas mais oxidadas (NÓBREGA et al., 2013).

Embora o ciclo do elemento seja de fato controlado pela precipitação/dissolução diária desses componentes (OTERO et al., 2006; FERREIRA et al., 2007a; NÖEL et al., 2013), o modelo proposto de reações para a transformação dos argilominerais indica claramente que há incorporação do Fe na estrutura para que o processo ocorra. A caracterização estrutural por todas as técnicas aqui utilizadas reforça essa hipótese. Embora menos dinâmico em relação às reações de oxidação e redução envolvendo óxidos e sulfetos (NÖEL et al., 2013), esse processo sugere que os argilominerais retêm quantidades significativa do elemento após a formação de espécies com maior carga na camada, com implicações importantes em longo prazo para os ecossistemas presentes na interface mar-continente.

O comportamento do Al chama atenção no ponto BR1, onde grandes quantidades foram observadas em solução, mesmo nas condições de pH observadas (~6,5-7,5), que teoricamente levam à precipitação do elemento na forma de hidróxidos (LINDSAY, 2001). Um possível fator que pode explicar essas altas quantidades do elemento em solução é a interação com a matéria orgânica, através da formação de quelatos. Esses complexos podem

tornar o elemento solúvel, mesmo nas condições físico-químicas observadas. Isso pode estar relacionado com o aporte elevado de compostos orgânicos pela vegetação, que é de fato mais desenvolvida no ponto BR1 de Bragança (ver Figura 2.2A).

Considerando as reações descritas para a formação dos argilominerais caracterizados neste trabalho, observam-se condições próximas das ideais para a precipitação autigênica de argilominerais 2:1 ricos em Fe (TARDY; DUPLAY, 1994), o que foi proposto em trabalhos anteriores em outros manguezais (SOUZA JÚNIOR et al., 2008, 2010). Ao mesmo tempo, esses dados sugerem condições instáveis para caulinita (LINDSAY et al., 2001), o que torna o mineral susceptível às transformações descritas. A comparação das condições encontradas com dados termodinâmicos da literatura é bastante comprometida pela complexidade mineralógica encontrada, sendo praticamente ausentes dados para interestratificados de composição química complexa, tais como os observados em ambos os manguezais. Contudo, a análise da solução indica tendências que estão de acordo com o padrão das transformações aqui sugeridos, apesar de um estudo termodinâmico experimental ser necessário para provar tal hipótese com mais solidez.

2.5 Conclusão

O uso de diversas técnicas de caracterização revelou que as frações 2-0,2 μm e < 0,2 μm dos solos de manguezais de Bragança (PA) e Acaraú (CE) possuem assembleias compostas por diversas fases interestratificadas de ordenamento R0 e de composição química complexa. As técnicas de modelagem dos padrões orientados glicolados, a decomposição dos picos 060 e das curvas de DTG e a caracterização química mais detalhada dos minerais incrementaram significativamente a compreensão dos atributos cristalquímicos das fases, revelando características não antes mencionadas nos trabalhos previamente realizados nos manguezais brasileiros.

A formação de argilominerais 2:1 ocorre por meio da transformação gradual da estrutura da caulinita, herdada do continente, envolvendo a incorporação de Mg e Fe octaedral substituindo Al. Isso leva à formação de fases K-S em ampla faixa de composições (desde cauliníticas às com maiores teores de esmectita). À medida que as transformações progridem, a estrutura 2:1 incorpora mais Fe e Mg, se transformando em fases de composição ilítica. Esse aumento de carga na camada é incrementado por processos de redução microbiana do Fe^{3+} octaedral, evidentemente maior nas fases ilíticas. A carga gerada é, por fim, compensada pela fixação de K^+ e provavelmente NH_4^+ .

As condições geoquímicas da água intersticial dos manguezais, embora medidas apenas pontualmente, certamente evidenciam condições para que as reações de intemperismo reverso ocorram, em função dos prováveis valores elevados de força iônica, condicionados pelas grandes quantidades de espécies químicas associadas a cloretos, cátions básicos e Si em solução, que devem favorecer a instabilidade da caulinita depositada e a estabilidade de argilominerais 2:1 autigênicos, como os dados mineralógicos demonstram.

Apesar das diferenças climáticas e geológicas dos dois manguezais estudados, o processo de transformação nos argilominerais descrito aqui opera em ambos os manguezais, apesar de algumas diferenças decorrentes da natureza dos sedimentos depositados. O intenso aporte de minerais 2:1 de áreas continentais no manguezal da costa semiárida (Acaraú) acelera a formação de illita férrica, uma vez que o processo de transformação nessa assembleia já se inicia na segunda etapa do processo, sem que a etapa de transformação de caulinita seja necessária. Illita de composição não férrica também é herdada do continente neste manguezal.

Referências

- ALBUQUERQUE, A.G.B.M.; FERREIRA, T.O.; NÓBREGA, G.N.; ROMERO, R.E.; SOUZA JÚNIOR, V.S.; MEIRELES, A.J.A.; OTERO X.L. Soil genesis on hypersaline tidal flats (apicum ecosystem) in a tropical semi-arid estuary (Ceará, Brazil). **Soil Research**, Clayton, v. 52, p. 140-154, 2014.
- ANDRADE, G.R.P. **Argilominerais em solos brasileiros**. 2010. 187 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ANDRADE, G.R.P.; AZEVEDO, A.C.; CUADROS, J.; SOUZA, V.S. JR., FURQUIM, S.A.C.; KIYOHARA, P.K., VIDAL-TORRADO, P. Transformation of kaolinite into smectite and Fe-illite in Brazilian mangrove soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 78, p. 655-672, 2014.
- 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.
- BEHLING, H.; COHEN M.C.L.; LARA, R.J. Studies on Holocene mangrove ecosystem dynamics of the Bragança Peninsula in north-eastern Pará, Brazil, **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v. 167, p. 225-242, 2001.

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.

BRASIL. Superintendência para o Desenvolvimento do Nordeste. **Mapa exploratório-reconhecimento de solos do Estado do Ceará**. Brasília, 1973. Escala 1: 600.000. BRASIL.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Mapa esquemático de geologia, Estado do Pará**. Rio de Janeiro, 2008a. Escala 1:1.800.000.

_____. **Mapa esquemático de pedologia, Estado do Pará**. Rio de Janeiro, 2008b. Escala 1:1.800.000.

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.

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.

COHEN, M.C.L.; PESSENDA, L.C.R.; BEHLING, H.; ROSSETTI, D.F.; FRANÇA, M.C.; GUIMARÃES, J.T.F.; FRIAES, Y.; SMITH, C.B. Holocene palaeoenvironmental history of the Amazonian mangrove belt. **Quaternary Science Reviews**, Amsterdam, v. 55, p. 50-58, 2012.

CUADROS, J. Clay crystal-chemical adaptability and transformation mechanisms. **Clay Minerals**, London, v. 47, p. 147-164, 2012.

CUADROS, J.; DUDEK, T. FTIR investigation of the evolution of the octahedral sheet of kaolinite-smectite with progressive kaolinization. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 54, p. 1-11, 2006.

CUADROS, J.; NIETO, F.; DUDEK, T. Crystal-chemical changes of mixed-layer kaolinite-smectite with progressive kaolinization, as investigated by TEM-AEM and HRTEM. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 57, p. 742-750, 2009.

CUADROS, J.; MICHALSKI, J. R.; DEKOV, V.; BISHOP, J.; FIORE, S.; DARBY DYAR, M. Crystal-chemistry of interstratified Mg/Fe-clay minerals from seafloor hydrothermal sites. **Chemical Geology**, London, v. 360/361, p. 142-158, 2013.

DAS, S.; GHOSH, R.; PARUYA, D.K.; YAO, Y.F.; LI, C.S.; BERA, S. Phytolith spectra in respiratory aerial roots of some mangrove plants of the Indian Sunderbans and its efficacy in ancient deltaic environment reconstruction. **Quaternary International**, Amsterdam, v. 325, p. 179-196, 2014.

DEMATTÊ, J.A.M.; ALOISI, R.R.; DEMATTÊ, 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.

DEOCAMPO, D.M.; CUADROS, J.; WING-DUDEK, T.; OLIVES, J.; AMOURIC, M. Saline lake diagenesis as revealed by coupled mineralogy and geochemistry of multiple ultrafine clay phases: Pliocene Olduvai Gorge, Tanzania. **American Journal of Science**, Yale, v. 309, p. 834-868, 2009.

DIXON, J. B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soils environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. chap. 12, p. 467-526. (SSSA. Book Series, 1).

DRITS, V.A.; BESSON, G.; MULLER, F. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 43, p. 718-731, 1995.

DRITS, V.A.; LINDGREEN, H.; SALYN, A.L. Determination of the content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite by X-ray diffraction: Application to North Sea illite-smectite. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 82, p. 79-87, 1997.

DUDEK, T.; CUADROS, J.; FIORE, S. Interstratified kaolinite-smectite: nature of the layers and mechanism of smectite kaolinization. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 91, p. 159-170, 2006.

DUMON, M.; TOLOSSA, A.R.; CAPON, B.; DETAVERNIER, C.; VAN RANST, E. Quantitative clay mineralogy of a Vertic Planosol in southwestern Ethiopia: Impact on soil formation hypotheses. **Geoderma**, Amsterdam, v. 214/215, p. 184-196, 2014.

ESTADOS UNIDOS. United States Department of Agriculture. **Keys to soil taxonomy**. 11th ed. Washington: Natural Resources Conservation Service, 2010. 333 p.

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, 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.

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

GRACE, V.B.; MAS-PLA, J.; NOVAIS, T.O.; SACCHI, E.; ZUPPI, G.M. Hydrological mixing and geochemical process characterization in an estuarine/mangrove system using environmental tracers in Babitonga Bay, (Santa Catarina, Brazil). **Continental Shelf Research**, Amsterdam, v. 28, p. 682-695, 2008.

HELLER-KALLAI, L.; ROZENSON, I. Dehydroxylation of dioctahedral phyllosilicates. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 28, p. 355-368, 1980.

HUBERT, F.; CANER, L.; MEUNIER, A.; FERRAGE, E. Unraveling complex < 2 mm clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modeling on particle-size sub-fractions: implications for soils pedogenesis and reactivity. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 97, p. 384-398, 2012.

HUBERT, F.; CANER, L.; MEUNIER, A.; LANSON, B. Advances in characterization of clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. **European Journal of Soil Science**, Cranfield, v. 60, p. 1093-1105, 2009.

HUERTAS, F.J.; CHOU, L.; WOLLAST, R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part II. Surface speciation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 62, p.417-431, 1998.

_____. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: kinetic study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 63, p. 3261-3275, 1999.

HUGGETT, J.; CUADROS, J. Glauconite formation in lacustrine/palaeosol sediment, Isle of Wight (Hampshire Basin), UK. **Clay Minerals**, London, v. 45, p. 35-49, 2010.

HUGGETT, J.M.; CUADROS, J. Low-temperature illitization of smectite in the late Eocene and early Oligocene of the Isle of Wight (Hampshire basin), U.K. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 90, p. 1192-1202, 2005.

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

KOO, T.N.; JANG, Y.N.; KOGURE, T.; KIM, J.H.; PARK, B.C.; SUNWOO, D.; KIM, J.W. Structural and chemical modification of nontronite associated with microbial Fe(III) reduction: Indicator of “illitization”. **Chemical Geology**, London, v. 377, p. 87-95, 2014.

LIU, D.; DONG, H.; BISHOP, M.E.; ZHANG, J.; WANG, H.; XIE, S.; WANG, S.; HUANG, L.; EBERLS, D.D. Microbial reduction of structural iron in interstratified illite-smectite minerals by sulphate bacterium. **Geobiology**, Malden, v. 10, p. 150-162, 2012.

MACKENZIE, R.C. **The differential thermal analysis of clays**. London: Oxford Press; Mineralogical Society, 1957. 456 p.

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

MADEJOVÁ, J.; KECKES, J.; PÁLKOVÁ, H.; KOMADEL, P. Identification of components in smectite/kaolinite mixtures. **Clay Minerals**, London, v. 37, p. 377-388, 2002.

MALDONADO, M.; RIESGO, A.; BUCCI, A.; RÜTZLER, K. Revisiting silicon budgets at a tropical continental shelf: Silica standing stocks in sponges surpass those in diatoms. **Limnology and Oceanography**, Washington, v. 55, p. 2001-2010, 2010.

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

McCARTY, D.K. DRITS, V.A.; SAKHAROV, B.; ZVIAGINA, B.B.; RUFFEL, A.; WACH, G. Heterogeneous mixed-layer clays from the Cretaceous greensand, Isle of Wight, southern England. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 52, p. 552-575, 2004.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M. Iron oxide removal from soils and clay by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 7, p. 317-327, 1960.

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.

MICHALOPOULOS, P.; ALLER, R.C. Rapid clay formation in Amazon delta sediments: reverse weathering and oceanic elemental cycles. **Science**, Washington, v. 270, p. 614-617, 1995.

_____. 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.

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.

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. 476 p.

MULLER, F.; DRITS, V.; PLANÇON, A.; ROBERT, J.L. Structural transformation of 2:1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation-rehydroxylation reactions. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 48, p. 572-585, 2000.

MURAD, E.; WAGNER, U. The Mössbauer spectrum of illite. **Clay Minerals**, London, v. 29, p. 1-10, 1994.

NADEAU, P.H.; BAIN D.C. Composition of some smectites and diagenetic illitic clays and implications for their origins. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 34, p. 455-465, 1986.

NÓBREGA, G.N.; FERREIRA, T.O.; ROMERO, R.E.; MARQUES, A.G.B. OTERO, X.L. Iron and Sulfur geochemistry in semi-arid mangrove soils (Ceará, Brazil). **Environmental Monitoring and Assessment**, Amsterdam, v. 185, p. 7393-7407, 2013.

NEWMAN, A.C.D.; BROWN, G. The chemical constitution of clays. In: NEWMAN, A.C.D. (Ed.). **Chemistry of clays and clay minerals**. London: Longman Science and Technology, 1987. chap. 1, p. 1-128 (Mineralogical Society Monography, 6).

NÖEL, V.; MARCHAND, C.; JUILLOT, F.; ONA-NGUEMA, G.; VIOLLIER, O.; MARAKOVIC, G.; OLIVI, L.; DELBES, L.; GELEBART, F.; MORIN, G. EXAFS analysis of iron cycle in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 136, p. 211-228, 2013.

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).

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.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O.; HUERTA-DÍAZ, M.A.; PARTITI, C.S.M.; SOUZA, V.S. JR.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia – SP, Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 148, p. 318-335, 2009.

PETIT, S.; RIGHI, D.; MADEJOVÁ, J. Infrared spectroscopy of NH_4^+ -bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.34, 22-30, 2006.

PREDA, M.; COX, M.E. Trace metal distribution and relation to marine sediment mineralogy, Gulf of Carpentaria, Northern Australia. **Marine Pollution Bulletin**, Amsterdam, v. 46, p. 1623-1629, 2003.

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

REYNOLDS, R.C. JR. **NEWMOD, a computer program for the calculation of the basal diffraction intensities of mixed-layered clay mineral**. Hanover: R.C. Reynolds, 1985.

REYNOLDS, R.C. JR.; REYNOLDS, R.C. III. **NEWMOD II, a computer program for the calculation of the basal diffraction intensities of mixed-layered clay mineral**. Hanover: R.C. Reynolds, 1996.

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.

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

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.

STIEGLITZ, T.C.; CLARK, J.F.; HANCOCK, G.J. The mangrove pump: the tidal flushing of animal burrowing in a tropical mangrove forest determined from radionuclide budgets. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 102, p. 12-22, 2013.

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).

STUCKI, J.W.; KOMADEL P.; WILKINSON H.T. Microbial reduction of structural iron (III) in smectites. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 51, p. 1663-1665, 1987.

SUCHA, V.; SIRANOVA, V. Ammonium and potassium fixation in smectite by wetting and drying. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 39, p. 556-559, 1991.

SUCHA, V.; KRAUS, I.; MADEJOVÁ, J. Ammonium illite from anchimetamorphic shales associated with anthracite in the Zemplinicum of western Carpathians. **Clay Minerals**, London, v. 29, p. 369-377, 1994.

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.

TAYLOR, G.R.; DAY, M.; MEREDITH, K. Soil degradation due to the destruction of crystalline kaolinite and the formation of X-ray amorphous clays accompanying ephemeral saline groundwater discharge. **Australian Journal of Geoscience: an International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia**, London, v. 59, p. 135-152, 2012.

VAN DER PLUIJM, B.A.; LEE, J.H.; PEACOR, D.R. Analytical electron microscopy and the problem of potassium diffusion. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 36, p. 498-504, 1988.

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.

VINGIANI, S.; RIGGHI, D.; PETIT, S.; TERRIBILE, F. Mixed-layer kaolinite-smectite minerals in a Red-Black soil sequence from basalt in Sardinia (Italy). **Clays and Clay Minerals**, New York, New York, v. 52, p. 473-483, 2004.

ZHANG, W.Z.; CHEN, X.Q.; ZHOU, J.M.; LIU, D.H.; WANG, H.Y.; DU, C.W. Influence of humic acid on interaction of ammonium and potassium ions. **Pedosphere**, Beijing, v. 23, p. 493-502, 2013.

3 POR QUE ALGUNS SOLOS DE MANGUEZAIS SÃO CAULINÍTICOS? UM ESTUDO DE CASO COMPARATIVO ENTRE OS MANGUEZAIS DE SANTA CRUZ (ES) E CANANÉIA (SP), BRASIL

Resumo

Solos de manguezais normalmente apresentam composições mineralógicas complexas e ricas em argilominerais 2:1 nas frações $< 2 \mu\text{m}$, decorrentes de transformações estruturais em minerais depositados e formados nas condições ambientais particulares do ecossistema. Entretanto, alguns manguezais da costa brasileira apresentam mineralogia caulinitica, sobretudo os desenvolvidos em áreas circundadas por sedimentos Terciários do grupo Barreiras. Neste estudo, dois manguezais em condições geológicas distintas (Cananéia, SP – costa sudeste, dominada por maciços formados por rochas ígneas ácidas e metamórficas Pré-Cambrianas e básicas do Cretáceo; Santa Cruz, ES – costa dominada por falésias do Barreiras) foram comparados, sendo Cananéia rico em argilominerais 2:1 e Santa Cruz caulinitico. Esta comparação tem o objetivo de elucidar possíveis razões para a predominância de caulinita em alguns manguezais. Modelagem do DRX em padrões orientados, decomposição dos picos 060 em padrões não orientados de DRX, análises termais, caracterização química e modelagem geoquímica da água intersticial foram usadas. A caracterização mineralógica demonstra que em ambos os manguezais há predominância de fases interestratificadas nas frações $2-0,2 \mu\text{m}$ e $<0,2 \mu\text{m}$, sobretudo caulinita-esmectita (K-S) e illita-esmectita (I-S), com altos valores de Fe octaedral. Em Santa Cruz, contudo, há predominância de fases K-S cauliniticas de maior ordenamento estrutural, que são associadas ao material continental depositado. Essa situação contrasta com a alta expressão quantitativa de fases esmectíticas em Cananéia, na forma de K-S ou I-S, além de maiores teores de illita. As fases cauliniticas em Cananéia também apresentam evidências de menor ordenamento estrutural. As modelagens geoquímicas na água intersticial sugerem as mesmas condições termodinâmicas para os argilominerais em ambos os manguezais: dissolução parcial da caulinita e formação de esmectita e illita, apesar das limitações dos dados termodinâmicos inseridos. Esses resultados indicam que as mesmas transformações de dissolução parcial da caulinita e recristalização pontual de domínios esmectíticos, seguidas de reações de estado-sólido observadas no capítulo 2 no sentido de transformação de caulinita para esmectita e de esmectita para illita, ocorrem em ambos os manguezais, mas em taxas inferiores nos manguezais influenciados pelos manguezais do Grupo Barreiras. Altas taxas de sedimentação do material continental, baixas idades de ocupação das florestas, com fatores biológicos associados (como a disponibilidade de Si biogênica, resultante da dissolução de diatomáceas e esponjas) e o maior ordenamento estrutural da caulinita presente nos sedimentos do Barreiras são apontadas como as principais causas para as taxas reduzidas de transformação.

Palavras-chave: Interestratificados; Caulinita-esmectita; Illita-esmectita; Modelagem geoquímica; Modelagem DRX

Abstract

Mangrove soils usually display complex mineralogical assemblages rich in 2:1 clay minerals in the $< 2 \mu\text{m}$ size fraction, resulting from structural transformations in minerals inherited or newly formed in the particular environmental conditions of the ecosystem.

However, some mangrove sites of the Brazilian coast show the prevalence of kaolinite, mainly the forests developed nearby continental areas dominated by Tertiary sediments of Barreiras Group. In this study, two mangroves in very different geological settings (Cananéia mangrove, São Paulo State – southeast coast, surrounded by rock massifs formed by igneous and metamorphic Pre-Cambrian rocks and basic rocks from Cretaceous; Santa Cruz mangrove, Espírito Santo State –surrounded by tablelands formed by Tertiary materials of Barreiras Group) were compared. This comparison was carried out in order to clarify the reasons that lead to the prevalence of kaolinite in some mangroves. XRD modelling of oriented patterns, peak-fitting of 060 peaks in randomly oriented XRD patterns, thermal analyses, chemical characterization and geochemical modelling of the water pore were applied to the samples. The mineralogical characterization show that in both sites there is abundance of mixed-layered phases in the 2-0,2 μm and < 0,2 μm size fractions, mainly K-S and I-S phases with high octahedral Fe contents. In Santa Cruz, however, highly ordered kaolinitic K-S phases prevail, and which are associated with the detrital material deposited from continental areas. This situation opposes the high contents of smectitic phases in Cananéia (as K-S or I-S phases) in addition to illite. The kaolinitic phases of Cananéia also have lower structural ordering. The geochemical modelling of water pore indicates the same thermodynamic conditions for clay minerals in the two mangroves: partial dissolution of kaolinite and optimal conditions for illite and Fe-smectite formation, despite of the limitations of thermodynamic data introduced. These results suggest that the same reactions of partial dissolution/ punctual recrystallization followed by solid-state transformations observed in chapter 2 take place in both studied mangroves but in lower rates in the mangrove influenced by Barreiras Group sediments. Higher sedimentation rates of the continental materials, lower ages of forest occupation and associated biological factors (such as the availability of biogenic silica derived from the dissolution of diatoms and sponges) and a higher structural ordering of detrital kaolinite present in Barreiras Group sediments are thought as the main causes to the lower transformation rates.

Keywords: Mixed-layers; Kaolinite-smectite; Illite-smectite; Geochemical modelling; XRD modelling

3.1 Introdução

A fração argila de solos de manguezais apresenta, em geral, uma assembleia extremamente complexa. No território brasileiro, os solos desse ecossistema apresentam diversos minerais, alguns herdados de áreas continentais próximas e outros formados no próprio ambiente. Caulinita, illita, esmectita, interestratificados, pirita e sulfetos instáveis, como os AVS (sulfetos ácido voláteis) são comumente encontrados, além de óxidos de ferro estáveis (goethita, hematita) e instáveis (lepidocrocita, ferrihidrita), gibbsita e mesmo minerais primários como quartzo, feldspato e anfibólio são encontrados na fração < 2 μm (BEHLING; COSTA, 2004; VILHENA et al., 2010; SOUZA JÚNIOR et al., 2008, 2010; ANDRADE et al., 2014).

Os argilominerais constituem a maior parte das frações finas, desempenhando papel importante no funcionamento químico, processos pedogenéticos e na ciclagem biogeoquímica dos elementos maiores nesses solos (FERREIRA et al., 2007a; MICHALOPOULOS; ALLER, 1995, 2004). Dentre as espécies, é notável a presença de argilominerais 2:1 pertencentes ao grupo da esmectita e da mica, além da caulinita, mineral mais abundante nos solos brasileiros que é herdado nas áreas estuarinas onde os manguezais se desenvolvem.

As condições geoquímicas da água intersticial teoricamente favorecem a precipitação de argilominerais 2:1 e as subsequentes transformações envolvendo esses minerais (ANDRADE et al., 2014; ver capítulo 2). A proximidade com a água do mar, as condições geomorfológicas onde os manguezais se desenvolvem e a saturação hídrica constante levam à concentração dos diversos elementos constituintes da estrutura dos argilominerais, provavelmente favorecendo a formação de esmectita e illita férrica via interestratificação e a gradual dissolução de caulinita, como observado nas caracterizações mineralógicas previamente realizadas em manguezais brasileiros (VILHENA et al., 2010; ANDRADE et al., 2014).

Entretanto, apesar das condições ideais para a formação de argilominerais 2:1, alguns manguezais apresentam assembleias predominantemente caulíníticas (MARIUS; ARCHANJO, LARQUE, 1997; ANDRADE et al., 2014). De modo geral, a proximidade a áreas continentais com solos desenvolvidos de sedimentos terciários do grupo Barreiras condicionaria esse caráter caulínítico das assembleias dos manguezais adjacentes. Provavelmente, a caulinita ali encontrada seria herdada desses materiais geológicos e suas características cristalóquímicas preservadas mesmo após sua deposição nos estuários, sendo as condições geoquímicas da água intersticial bastante distintas do seu ambiente de formação.

Considerando a dinâmica de transformação proposta no capítulo 2 (onde a caulinita é transformada gradualmente em esmectita), a diferença referida acima poderia se refletir no grau de alteração estrutural da caulinita em relação ao que é observado em manguezais onde os argilominerais 2:1 são abundantes, assumindo-se que as condições geoquímicas nos manguezais sejam similares. O uso de técnicas espectroscópica e de modelagem do DRX para a caracterização cristalóquímica dos argilominerais pode auxiliar decisivamente na visualização dessas diferenças e apoiar uma discussão mais aprofundada a respeito do grau dessas transformações nos manguezais caulíníticos.

Com base no que foi exposto, o presente trabalho tem como objetivo elucidar essas questões, através de um estudo comparativo entre um manguezal caulínítico e outro rico em argilominerais 2:1. Modelagem dos padrões de DRX, caracterizações químicas e

espectroscópicas e um estudo das condições geoquímicas da água intersticial foram empregados com esse objetivo.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Condições ambientais e procedimentos de amostragem

Dois manguezais em condições ambientais bastante distintas foram escolhidos para a realização desse estudo, com base na caracterização prévia realizada por Andrade et al. (2014). O critério de escolha se baseou na composição mineralógica e nas condições geológicas das áreas adjacentes. O primeiro manguezal é predominantemente caulinitico (ANDRADE et al., 2014) enquanto o segundo tem grande quantidade de minerais 2:1 expansivos na fração argila (SOUZA JÚNIOR et al., 2008, 2010; ANDRADE et al., 2014). As demais diferenças entre os pontos são discutidas nos parágrafos seguintes.

O manguezal de Santa Cruz (ES) (Figura 3.1A) se encontra na porção sul do litoral do Espírito Santo, onde falésias formadas por sedimentos Terciários do Grupo Barreiras afloram frequentemente na linha de costa e as planícies arenosas de sedimentação Quaternária são restritas. Neste ponto do litoral, rochas ígneas e metamórficas de idade Pré-Cambriana não atingem a costa (MARTIN et al., 1996). O rio em cujo estuário se forma o manguezal é o Piraquê-Mirim, sendo a área de sua bacia relativamente pequena e restrita aos tabuleiros costeiros que se desenvolvem sobre o Grupo Barreiras. Os manguezais se desenvolvem em franjas e pequenas ilhas de estuários e se encontram diretamente em contato com falésias dominadas pelo material geológico supracitado. O clima da região é Aw segundo a classificação de Köppen (tropical com chuvas concentradas no verão), com temperatura média de 24,8°C. Os solos das áreas continentais adjacentes são bem intemperizados com predomínio de caulinita, menores proporções de óxidos de Fe e Al, e traços de ilita e mesmo ilita-caulinita nas frações finas (MELO et al., 2001, 2002). Há predomínio das ordens dos Latossolo e Argissolos Vermelho-Amarelo e Amarelo.

A escolha dos pontos de amostragem foi definida em função da dinâmica de ocupação dos sedimentos pelo bosque. O ponto 1 (Figuras 3.1A e 3.2A) se encontra em uma região mais interna da franja na margem norte do rio, composta por um bosque dominado por árvores mais velhas de *Rizophora* spp. O ponto 2 (Figura 3.1A e 3.2B) se encontra em uma

franja mais externa e de menor extensão na margem sul do rio, ocupado por árvores jovens de *Rizophora* spp. Nesse ponto, é clara a influência dos sedimentos continentais recentemente depositados, através da coloração brunada das camadas superficiais e presença de matacões derivados de couraças ferruginosas presentes nos horizontes de alteração dos solos adjacentes.

O segundo manguezal amostrado é o de Cananéia (SP) (Figura 3.1B), cujos atributos geoquímicos e mineralógicos são mais conhecidos (SOUZA JÚNIOR et al., 2008; FERREIRA et al., 2006, 2007ab). Os manguezais do complexo estuarino Iguape-Cananéia se estabeleceram após a regressão marinha holocênica que possibilitou, junto com as condições das correntes marinhas locais, o crescimento de uma ilha barreira (Ilha Comprida). A proteção criada pela presença da ilha proporcionou as condições de baixa energia que favorecem a sedimentação e a formação de planícies de maré ocupadas por manguezais, no atual canal de Cananéia (GUEDES et al., 2011).

Figura 3.1 – Localização das áreas dos manguezais estudados. (A) Mangueal de Santa Cruz (ES), com localização dos dois pontos amostrados (SC1 e SC2); (B) Mangueal de Cananéia (SP), com localização dos dois pontos amostrados (CN1 e CN2)

Geologicamente, este manguezal se encontra posicionado na região da costa brasileira dominada pelo embasamento cristalino e recebe influência de sedimentos formados em solos poucos desenvolvidos sob condições de alta declividade (FURIAM et al., 2002) em rochas ácidas Pré-Cambrianas de origem plutônica, rochas metamórficas e rochas básicas/intermediárias cretáceas (IPT, 1981). O clima da região é classificado como Af segundo Köppen (tropical chuvoso), com precipitação anual de 2000 mm e de 60 mm no mês mais seco.

O material trazido pelo rio Ribeira do Iguape é a principal fonte de sedimentos para o canal existente entre Cananéia e a Ilha Comprida, onde os pontos de amostragem foram selecionados. Nos minerais presentes na fração $< 2 \mu\text{m}$ dessa suspensão, Souza Júnior et al. (2008) verificaram que há predominância de caulinita, óxidos de Fe e Al e menores porções de uma fase de 14 Å e de ilita. Desse modo, foi assumido que há predominância de materiais cauliniticos depositados neste manguezal, com influência secundária de minerais 2:1. Apesar dessa pequena quantidade de argilominerais 2:1, é notável a diferença em relação a um sistema estuarino como o do rio Acaraú (estado do Ceará), onde há provável predominância de tais argilominerais depositados de áreas continentais (ver capítulo 2).

Tabela 3.1 - Abreviaturas e coordenadas dos dois pontos amostrados em cada manguezal

Abreviaturas e coordenadas dos pontos amostrados			
Manguezal	Abreviatura	Coordenadas	
Santa Cruz (ES) - P1	SC1	S 19° 56.909'	W 40° 11.079'
Santa Cruz (ES) - P2	SC2	S 19° 56.984'	W 40° 10.526'
Cananéia (SP) - P1	CN1	S 24° 59.858'	W 47° 54.406'
Cananéia (SP) - P2	CN2	S 24° 59.70'	W 47° 54.313'

Dois pontos foram selecionados na Ilha de Pai Matos, localizada entre o continente e a Ilha Comprida (Figura 3.1B). Trata-se de uma ilha de estuário cuja idade é bastante recente, com menos de 1.000 anos antes da base arenosa de origem mais antiga (SOUZA JÚNIOR et al., 2007). O crescimento da ilha segue um padrão de erosão/sedimentação na direção sudoeste/nordeste, sendo que o ponto 1 se encontra na região interior e sul da ilha (Figura 3.1B e 3.2C), onde os sedimentos foram depositados há mais tempo. O ponto 2 (Figura 3.1B e 3.2D) foi amostrado na borda leste da ilha, onde os sedimentos mostram ocupação recente da vegetação e evidenciam idade inferior ao ponto 1.

Figura 3.2 – Aspectos gerais dos dois manguezais amostrados. (A) Aspecto geral do ponto SC1, em Santa Cruz (ES); (B) Ponto de amostragem SC2 próximo a falésia formada por sedimentos do grupo Barreiras. A floresta de *Rizophora* spp. pouco desenvolvida indica formação recente; (C) Falésia com sedimentos expostos do Grupo Barreiras próximo ao ponto SC2, em Santa Cruz (ES); (D) Amostragem no ponto SC2 de Santa Cruz, com trado inundado. Os canos de PVC amontoados junto à raiz guardam amostras já coletadas para extração de água intersticial; (E) Ponto de amostra CN1, no manguezal de Cananéia; (F) Ponto de amostra CN2 em Cananéia (SP), na maré enchente

3.2.2 Procedimentos de amostragem

A amostragem para avaliação da assembleia mineralógica foi efetuada através do trado para solos inundados, que permite a extração de até 90 cm de coluna de sedimentos útil para análise. Em cada ponto analisado, três subamostras foram retiradas, para constituir uma única

amostra composta. Três profundidades foram coletadas para as análises: 0-5, 20-30 e 60-80 cm. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e fechadas com o cuidado de extrair o ar. Do campo ao laboratório, foram transportadas em caixa térmica de isopor com gelo, em temperatura próxima a 4°C e 6°C, diminuindo a oxidação de sulfetos e de Fe^{2+} a óxidos/oxihidróxidos de Fe^{3+} (FERREIRA et al., 2007a).

As amostras para extração de água intersticial foram retiradas do solo com trado semelhante, mas de menor extensão (50 cm) e com abertura interna para a introdução de um tubo de PVC com comprimento semelhante e diâmetro de 5 cm. Após introdução do trado, o cano foi inserido na abertura do equipamento e fechado com uma tampa de borracha para impedir a entrada de ar (criação de vácuo). Cinco subamostras de cada ponto foram amostradas aleatoriamente, em um raio de 20 m, constituindo uma amostra (elas foram analisadas separadamente, na forma de repetições). Cinco profundidades foram coletadas: 0-5, 5-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm, sendo estas as que apresentam variações mais significativas em relação ao pH e Eh (FERREIRA et al. 2007a). Os canos fechados com tampas de PVC em ambas as extremidades foram transportados em posição vertical, em caixas térmicas de isopor com gelo em temperatura entre 4°C e 6°C.

Os valores de pH e Eh foram medidos em campo (equipamento *Hanna HI 98121*), para evitar modificações significativas nos valores durante o transporte das amostras, após equilíbrio entre os sensores e as amostras retiradas com o trado. O Eh foi determinado em potenciômetro de óxido-redução (ORP), com eletrodo de platina, sendo os valores corrigidos com a adição do valor do eletrodo de referência de calomelano (+ 244 mV). O pH foi determinado pelo mesmo equipamento, por meio de eletrodo de vidro e calibração nos valores de pH igual a 4,0 e 7,0.

3.2.3 Procedimentos experimentais para caracterização cristaloquímica das amostras

Os procedimentos experimentais foram conduzidos exatamente da mesma maneira como descrito para as amostras do capítulo 2. Portanto, serão descritos neste capítulo de maneira mais sucinta. Para a visualização mais detalhada dos procedimentos experimentais, ver item 2.2 e seguintes do referido capítulo.

Os procedimentos experimentais foram conduzidos no Laboratório de Mineralogia de Solos da ESALQ-USP. O preparo de amostras seguiu os procedimentos descritos por Jackson (1979), incluindo a remoção da matéria orgânica com H_2O_2 (30% v/v) e de óxidos de Fe (redução seguida de eliminação com solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio;

MEHRA; JACKSON, 1960). A fração areia (2000-53 μm) foi separada das frações silte (53-2 μm) mais argila (< 2 μm) por peneiramento. A fração argila foi obtida após dispersão (Na_2CO_3 0,1 g L^{-1}), sendo coletada sucessivas vezes após decantação do silte em provetas. As duas frações de argila foram saturadas com Mg^{2+} e glicoladas para a produção dos padrões orientados, a partir de lâminas do material produzidas com 100 mg de amostra (método do pipetamento). Não foram realizados tratamentos térmicos em função da realização dos mesmos para amostras dos mesmos pontos no trabalho de Andrade et al. (2014).

A modelagem de padrões orientados glicolados de DRX foi realizada com o programa de computador *Newmod II* (REYNOLDS; REYNOLDS, 1996). Como já salientado no capítulo 1, este programa utiliza a mesma base de cálculos para a simulação de padrões de DRX unidimensionais. Procedimento semelhante ao descrito no capítulo 2 foi efetuado para as amostras preparadas para as duas frações, incluindo os mesmos parâmetros instrumentais relacionados ao DRX (ver item 2.2.4 do capítulo 2). O fator de orientação (σ) foi mantido em 12 para a fração < 0,2 μm das amostras do manguezal de Cananéia, enquanto o valor de 18 foi usado para os demais grupos, incluindo a fração < 0,2 μm das amostras de Santa Cruz. As condições físicas para a leitura das amostras são exatamente idênticas às do capítulo 2.

Somente um número pequeno de fases foi propriamente modelado com caulinita. O mineral trioctaedral serpentina foi introduzido nas modelagens devido às evidências da presença de Fe na lâmina octaedral do mineral. Os teores do elemento foram extrapolados para caulinita por meio de estimativas empíricas (DUDEK, CUADROS; FIORE, 2006). Esse procedimento foi necessário porque o programa, assim como o ClaySIM (usado na modelagem das amostras do capítulo 2) não possibilita a introdução de Fe octaedral nas camadas caulinita.

Padrões não orientados foram utilizados para visualização dos picos 060, entre 59 e 64° 2 θ . Os picos dessa região foram decompostos com o programa *GRAMS/Galactica 3.2*, sendo a posição dos picos ajustadas de acordo com os valores padrões de argilominerais apresentados por Brown e Brindley (1980). As áreas individuais dos picos ajustados foram usadas a quantificação de componentes tri ou dioctaedrais de argilominerais e para a caulinita, considerando as limitações descritas por Deocampo et al. (2009).

As análises de MET-EDS foram realizadas para amostras das profundidades com o objetivo de investigar a composição elementar de cristais individuais, em suspensões contendo material < 2 μm depositadas sobre filme de C em tela de Cu como porta amostra. Um microscópio de transmissão *Philips CM-200* foi usado para visualização de cristais e

obtenção de imagens e padrões de difração eletrônica. As análises elementares foram obtidas por meio de um sistema de EDS da marca EDAX (40 s por cristal, a fim de minimizar a perda de álcalis) (VAN DER PLUIJM; LEE; PEACOR, 1988). Essas análises foram executadas no laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Como a discussão relacionada às características da caulinita é importante neste capítulo, os cristais com composição caulínítica são mostrados com base somente em sua composição elementar, uma vez que devido à interstratificação com esmectita, o cálculo de fórmulas com base em $O_5(OH)_4$ não é realista.

Análises de FTIR foram aplicadas para algumas amostras selecionadas das frações 2-0,2 μm e < 0,2 μm , da superfície (0-5 cm) ou das maiores profundidades. As amostras foram preparadas e lidas em condições experimentais descritas no item 2.2.7 do capítulo 2, em espectrômetro de infravermelho *Perkim-Elmer Spectrum 1000*. As análises termais também foram efetuadas nas mesmas condições experimentais das amostras dos manguezais de Bragança e Acaraú, em equipamento *Shimadzu DTG- 60H*. Gráficos de perda de massa (análise termogravimétrica, TG) foram montados e curvas da primeira derivada (DTG) foram elaborados, obtidas das curvas de TG, para melhor visualização dos máximos associados a eventos de perda de água de hidratação e água estrutural.

3.2.4 Extração, análise química da água intersticial e modelagem geoquímica

A água intersticial foi extraída através de centrifugação a 10.000 rpm em centrífuga *Sorvall RC 5C Plus*, em tubos hermeticamente fechados e sob atmosfera de N_2 . A água intersticial foi filtrada em filtro quantitativo, sendo parte do material extraído acidificado com HCl 10% (0,5 ml de ácido para 9,5 ml de solução) e novamente armazenada em geladeira a 4°C. A outra parte, não acidificada, foi usada para medições de condutividade e determinação de Cl^- .

A condutividade elétrica foi determinada em condutivímetro digital *Digimed* modelo *DM-32* em amostras não acidificadas e os teores totais de Si, Al, Fe, Ca, Mg, P, S, determinados por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-OES) marca *Thermo Scientific* modelo *iCAP 6000 series*. Potássio e Na, devido aos seus altos valores na água e a necessidade de diluições, foram determinados por fotometria de chama, após diluições de 50 e 1500 vezes, respectivamente. Cinco subamostras constituíram uma única repetição, de modo que o desvio padrão encontrado está relacionado a estas cinco repetições por ponto amostrado. O teor total de cloreto em solução foi determinado

diretamente por meio de eletrodo específico para o ânion, da marca *Mettler Toledo* modelo *PerfectION Combination Chloride Electrode*. Como as concentrações são muito elevadas, as amostras foram diluídas até 100 vezes para a leitura.

As amostras de água intersticial foram submetidas à modelagem geoquímica com o programa *Phreeqc 3.2.1*, que possibilita o cálculo da atividade química das principais espécies químicas associadas aos elementos determinados nas amostras. O cálculo de atividade para os íons é baseado no produto da concentração com o coeficiente de atividade (γ_i), a partir da equação estendida de Debye-Hückel, ideal para valores de força iônica iguais ou menores a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ (eq. 1):

$$-\log \gamma_i = \frac{Azi^2\sqrt{\mu}}{1+Bei^0\sqrt{\mu}} + bi\mu \quad (\text{Eq.1})$$

Sendo: $A = 0,509$ e $B=0,329$ (constantes para soluções aquosas, a 25°C); z_i = carga do íon; ai^0 e bi , constantes específicas para cada íon; μ , a força iônica do meio, calculada por (eq. 2):

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N mizi^2}{2} \quad (\text{eq.2})$$

Sendo: m_i , concentração analítica dos íons em solução; z_i , a carga do íon.

Além das atividades, simulações relacionadas à dissolução/precipitação de minerais em contato com a solução foram igualmente realizadas, uma vez que o programa possui um grande banco de dados com os parâmetros termodinâmicos associados a diversos minerais (como as entalpias das reações de dissolução dos minerais. Desse modo, a estabilidade dos principais argilominerais foi testada em relação à solução estudada, assim como de outros minerais primários (quartzo, feldspato) e minerais não silicatados comumente presentes nesses solos, tais como pirita e óxidos de Fe. Os cálculos de índice de saturação (IS) foram baseados na equação (eq. 3):

$$IS = \log IAP - \log Kps \quad (\text{eq. 3})$$

Sendo: IAP, produto de atividade iônica para a fase sólida em questão; Kps , constante do produto de solubilidade para a fase sólida em questão.

Resultados negativos indicam que o mineral não está em equilíbrio com a solução, ou que a solução está subsaturada em relação ao sólido precipitado; resultados positivos sugerem que a solução está supersaturada em relação ao sólido, e que é capaz de promover sua formação a partir das espécies químicas solúveis; em valores próximos a zero (Ksp igual IAP, ou $IAP=0,1Ksp$), a solução está saturada em relação ao sólido, indicando que a fase está

controlando a atividade das espécies em solução em uma situação de equilíbrio (ESSINGTON, 2005).

3.3 Resultados

3.3.1 Modelagem das amostras orientadas de DRX da fração 2-0,2 μm

As amostras modeladas dos pontos CN1 e CN2 na fração 2-0,2 μm revelam certa complexidade de composição (Tabela 3.2), similar aos resultados obtidos na mesma fração em Bragança e Acaraú (ver capítulo 2), porém com proporções diferentes das fases (exemplos se encontram na Figura 3.3) Há uma fase predominantemente caulínica de K-S, com valores entre 96 e 99% de camadas de caulinita, com altos valores de Fe octaedral (na ordem de 0,6-0,9 a.p.f.u.). As camadas de esmectita também são férricas. Esta é a fase com maior cristalinidade, com valores de *Nmed* de 25 e *Nmax* de 35. Esta fase representa de 17 a 27% do total das fases.

Uma segunda fase caulínica de K-S, com valores na ordem de 80% de camadas de caulinita, também é bastante recorrente, mas com valores de Fe octaedral inferiores na caulinita e altos para as camadas de esmectita (~1,4 a.p.f.u.). A cristalinidade é bem inferior nessas amostras, de modo que os picos não produzem máximos visíveis nos padrões experimentais, mas apenas compõem o background das regiões de 10-11 $^{\circ}2\theta$ para pico 001 e 25-26 $^{\circ}2\theta$ para o pico 002. Esta fase representa entre 12 e 16% das fases introduzidas.

A fase expansiva na região de baixos $^{\circ}2\theta$ é representada por interestratificado I-S, com baixos valores de *Nmed* e *Nmax* e predominância de esmectita (~95% de S). O material é predominantemente férrico, com maior variação nas camadas ílíticas (0,5 a 1,3 a.p.f.u.) e baixos teores de K nessas mesmas camadas. Esta fase constitui de 17 a 37% do total de fases modeladas nas amostras do manguezal de Cananéia. Em algumas amostras, uma fase correspondente a vermiculita também está presente, mas em proporções baixas e que pode ser um artefato decorrente da não expansão de parte das camadas de esmectita.

A última fase introduzida nos cálculos foi illita pura, com teores intermediários de Fe octaedral e K variando de 0,3 a 0,8 a.p.f.u. A cristalinidade do material é maior do que as fases contendo camadas expansivas, com *Nmed* entre 10 e 15 e *Nmax* entre 20 e 28. Esta fase é bastante representativa nas amostras, variando entre 25 e 41 do total das fases modeladas.

Figura 3.3 - Exemplos de modelagens de padrões DRX orientado e glicolados da fração 2-0,2 μm . As linhas pretas correspondem ao padrão calculado pelo *Newmod II*, e linhas acinzentada correspondem aos padrões experimentais. Amostras exemplificadas (de baixo para cima): CN1_5-10, CN2_60-80, SC1_0-5 e SC2_20-30 (continua)

Figura 3.3 - Exemplos de modelagens de padrões DRX orientado e glicolados da fração 2-0,2 μm . As linhas pretas correspondem ao padrão calculado pelo *Newmod II*, e linhas acinzentada correspondem aos padrões experimentais. Amostras exemplificadas (de baixo para cima): CN1_5-10, CN2_60-80, SC1_0-5 e SC2_20-30 (conclusão)

Tabela 3.2 - Dados da modelagem dos padrões de DRX orientados e glicolados da fração 2-0,2 μm das amostras dos manguezais Santa Cruz e Cananéia (Fe caul – Fe octaedral nas camadas de caulinita, por $\text{O}_5(\text{OH})_4$; Fe sm – Fe octaedral nas camadas de esmectita, por $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; Fe il – Fe octaedral nas camadas de illita, por $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; átomos de K na entre-camada das camadas de illita, por $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; Nmax – número máximo de camadas por domínio coerente; Nmed – número médio de camadas por domínio coerente; % caul – proporção total de camadas de caulinita; % esm – proporção total de camadas de esmectita; % il – proporção total de camadas de illita) (continua)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul.	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	%il
SC1_0-5	66,77	K-S	99-1	0,66	1,4			40	32	71,46	5,86	21,58
	3,94	K-S	89-11	0,66	1,4			12	6			
	23,12	K-I	92-8			0,55	0,7	14	7			
	6,17	I-S	5-95		1,3	0,55	0,4	7	1			
SC1_20-30	68,93	K-S	99-1	0,25	1,4			44	27	74,66	1,80	23,54
	5,56	K-S	80-20	0,25	1,4			12	6			
	19,72	K-I	10-90			0,3	0,8	18	10			
	5,79	Ilita	100			0,4	0,8	15	8			
SC1_60-80	63,49	K-S	98-2	0,61	1,4			41	30	68,74	12,83	18,42
	9,17	K-S	65-35	0,59	1,4			12	6			
	18,54	K-I	3-97			0,5	0,4	13	8			
	8,79	I-S	5-95		1,3	0,55	0,4	6	1			
SC2_0-5	77,57	K-S	99-1	< 0,01	1,4			41	25	78,78	3,05	18,15
	19,89	K-I	10-90			0,4	0,45	14	9			
	2,53	I-S	10-90		1,2	0,4	0,45	6	1			
SC2_20-30	84,76	K-S	99-1	< 0,01	1,4			38	28	85,13	0,85	14,01
	15,23	I-K	92-8			0,4	0,5	18	10			
SC2_60-80	67,28	caulinita	100	0,11				44	22	73,75	1,13	25,12
	5,65	K-S	80-20	0	1,4			12	6			
	19,47	I-K	90-10			0,3	0,8	18	10			
	7,6	ililita	100			0,4	0,8	15	8			
CN1_0-5	17,87	K-S	98-2	0,92	1,4			35	25	26,21	23,59	40,02
	10,87	K-S	80-20	0,2	1,4			12	6			
	22,17	I-S	5-95		1,4	0,2	0,3	7	1			
	38,91	ililita	100			0,8	0,3	27	15			
	7,16	vermiculita	100		1,4			30	17			
CN1_20-30	28,41	K-S	96-4	0,92	1,4			35	25	37,19	33,87	28,94
	12,4	K-S	80-20	0,92	1,4			15	7			
	33,61	I-S	10-90		1,4	0,5	0,4	8	1,1			
	25,58	ililita	100			0,8	0,3	22	15			
CN1_60-80	27,45	K-S	97-3	0,92	1,4			35	25	36,07	37,23	26,71
	11,8	K-S	80-20	0,92	1,4			15	6			
	38,25	I-S	11-89		1,4	0,5	0,4	8	1			
	22,5	ililita	100			0,8	0,3	25	16			

Tabela 3.2 - Dados da modelagem dos padrões de DRX orientados e glicolados da fração 2-0,2 μm das amostras dos manguezais Santa Cruz e Cananéia (Fe caul – Fe octaedral nas camadas de caulinita, por $\text{O}_5(\text{OH})_4$; Fe sm – Fe octaedral nas camadas de esmectita, por $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; Fe il – Fe octaedral nas camadas de ilita, por $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; átomos de K na entrecamada das camadas de ilita, por $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; Nmax – número máximo de camadas por domínio coerente; Nmed – número médio de camadas por domínio coerente; % caul – proporção total de camadas de caulinita; % esm – proporção total de camadas de esmectita; % il – proporção total de camadas de ilita) (conclusão)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul.	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	%il
CN2_0-5	25,44	K-S	99-1	0,92	1,4			35	25	32,58	24,08	43,34
	8,7	K-S	85-15	0,2	1,4			12	6			
	24,48	I-S	8-92		1	0,4	0,4	7	1			
	41,38	ilita	100			0,4	0,4	22	15			
CN2_20-30	28,35	K-S	99-1	0,92	1,4			35	25	35,39	31,92	32,69
	9,15	K-S	80-20	0,2	1,4			12	6			
	33,12	I-S	10-90		1	0,5	0,3	7	1			
	29,38	ilita	100			0,5	0,3	21	15			
CN2_60-80	26,82	K-S	98-2	0,92	1,4			35	25	36,13	33,73	30,14
	13,13	K-S	75-25	0,2	1,4			12	6			
	33,23	I-S	10-90		1	0,5	0,3	7	1,2			
	26,82	ilita	100			0,5	0,3	20	14			

Nas amostras dos pontos SC1 e SC2, um padrão bastante diferente foi observado (exemplos na Figura 3.3). Há predominância de fases ricas em caulinita, sobretudo a fase com maior cristalinidade e mais rica em caulinita (na amostra SC2_60-80, há de fato caulinita pura, sem presença de camadas de esmectita). Esta fase constitui de 63 a 84% da assembleia e possui *Nmed* entre 22 e 32 e *Nmax* de 38 a 44. O teor de Fe octaedral na caulinita é comparativamente menor do que o modelado nas amostras do manguezal de Cananéia, mas ainda alto para as poucas camadas de esmectita presentes.

A segunda fase K-S caulinitica, com valores entre 80% e 89% de caulinita também é recorrente, mas nas amostras SC2_0-5 e SC_20-30 este mineral não foi introduzido. Nas demais amostras calculadas, as características cristaloquímicas dessa fase são semelhantes às dos manguezais de Bragança, Acaraú (ver capítulo 1) e Cananéia, constituindo apenas o background anterior aos picos 001 e 002 da fase K-S mais rica em caulinita. As proporções dessa fase oscilaram entre 3% e 9% quando presentes.

No manguezal de Santa Cruz, interestratificados caulinita-ilita (K-I) com predominância de camadas de ilita (~90%) com baixos teores de Fe foram inseridos na região próxima aos picos basais da ilita, já que esta fase pura não representou, sozinha, os melhores ajustes. Iilita pura ou I-S predominantemente ilítico foram introduzidos junto com K-I para que a posição dos picos basais fosse melhor simulada. Isso demonstra que, de fato, há provável mistura

entre os dois componentes. A fase K-I é, quantitativamente, mais importante nessa fração, com valores oscilando entre 15% e 23% do total de fases.

Certa quantidade de quartzo foi observada nas amostras de ambos os manguezais, pelo pico pouco distinto do background em aproximadamente $21^\circ 2\theta$ (100) e um pico complementar ao pico 003 da illita na região de $\sim 26,6^\circ 2\theta$, correspondente ao 101. Do mesmo modo, picos basais de gibbsita (002) a aproximadamente $18^\circ 2\theta$ são notáveis em todos os difratogramas de Santa Cruz e Cananéia nessa fração. A confirmação da gibbsita através dos tratamentos térmicos já havia sido feita anteriormente para amostras do mesmo manguezal (ANDRADE et al., 2014). A intensidade desse pico é maior nas amostras de SC, enquanto a largura à meia altura inferior em relação a CN, o que sugere maior abundância e cristalinidade do mineral em SC. O *Newmod II* não permite a introdução de óxidos nas modelagens.

3.3.2 Modelagem dos padrões orientados de DRX da fração < 0,2 μm

Na fração mais fina um padrão semelhante foi observado nas amostras dos pontos CN1 e CN2, porém com maior quantidade de fases interestratificadas com predominância de esmectita. Os dados da modelagem dessa fração se encontram na Tabela 3.3. Uma fase K-S rica em caulinita (96-98% de camadas de caulinita) está presente em todas as amostras com picos 00l distintos, sendo que N_{max} variou entre 30 e 40 e N_{med} entre 16 e 25. Os teores de Fe octaedral são bem distintos, desde valores inferiores a 0,01 a.p.f.u. até 0,92 a.p.f.u. Em comparação à fração mais grossa, as proporções dessa fase são inferiores, de aproximadamente 7% a 20% do total. Outra fase que se repete nessa fração é K-S com valores próximos a 80% de caulinita. Tem características semelhantes à observada na fração mais grossa, inclusive os valores de N_{max} e N_{med} . A maior diferença em relação à fração mais grossa da argila é a proporção, maior na fração mais fina (6,80% a 14% do total de fases). Exemplos de difratogramas experimentais e calculados para esta fração se encontram na Figura 3.4. Para a visualização das fases individuais resultantes da modelagem, ver os exemplos apresentados nas Figuras 1, 2 e 3 do item ANEXO deste trabalho.

A maior diferença nas amostras de Cananéia é a maior proporção de fases expansivas. Em todas as amostras submetidas à modelagem foram introduzidos dois tipos de interestratificados com predominância de camadas de esmectita com altos teores de Fe octaedral, sendo uma fase K-S (75-80% de esmectita) e outra fase I-S (75-90% de esmectita). As proporções de ambas variam de 20% a aproximadamente 50% do total de fases modeladas.

As camadas ilíticas de I-S também apresentam altos teores de Fe octaedral e baixos valores de caulinita.

Por fim, foi inserida na modelagem uma última fase pura de ilita, com valores intermediários de Fe e baixos valores de K na entrecamada, seguindo o padrão das amostras da fração de argila mais grossa. O *N_{max}* e *N_{med}* dessa fase é também inferior para essa fase, seguindo o padrão das demais fases modeladas. A participação dessa fase nas amostras é igualmente bastante inferior, sendo em algumas amostras do ponto CN1 inferior a 3%.

No manguezal de Santa Cruz, o mesmo padrão caulínítico da fração mais grossa se mantém (Figura 3.4). As altas proporções da fase K-S rica em caulinita (98-99% de caulinita) são marcantes, variando entre 63% e 87%. Os picos são bastante distintos, em função dos altos valores de *N_{max}* (30 a 45) e *N_{med}* (18 a 32) quando comparados às amostras do manguezal de Cananéia. O teor de Fe octaedral é inferior às amostras de Cananéia. A segunda fase K-S rica em caulinita (65-80% de caulinita) também ocorre, com características similares às dos demais pontos e proporções relativamente baixas, o que é notável em função dos backgrounds menos pronunciados nas regiões do difratograma que antecedem os picos 001 e 002 da fase mais caulínítica, descrita anteriormente. Os teores de Fe octaedral nas camadas de esmectita são também elevados, assim como em todas as amostras dos pontos anteriores.

As demais fases introduzidas correspondem à fase K-S com predominância de esmectita com alto teor de Fe octaedral, não presente nas amostras do ponto SC2, com 75%- 95% de camadas de esmectita e proporções oscilando entre 7-17%. Ilita pura ou I-S rico em ilita (95% de camadas de ilita), com valores baixos ou intermediários de Fe, valores intermediários ou altos de K na entrecamada e valores de *N_{max}* e *N_{med}* inferiores aos modelados para a fração mais grossa foram também ajustados. As fases K-I, presentes na fração 2-0,2 μm não foram inseridas nos difratogramas calculados para a fração $< 0,2 \mu\text{m}$.

Evidências de quartzo são notáveis em Santa Cruz, mas desaparecem em Cananéia. Já a gibbsita se mantém em ambos os manguezais, mas com pico basal 002 menos intenso e com largura à meia altura maior, sugerindo menor cristalinidade em comparação à fração de argila mais grossa.

Figura 3.4 - Exemplos de modelagens de padrões DRX orientado e glicolados da fração < 0,2 μm . As linhas pretas correspondem ao padrão calculado pelo *Newmod II*, e linhas acinzentada correspondem aos padrões experimentais. Amostras exemplificadas (de baixo para cima): CN1_5-10, CN2_60-80, SC1_0-5 e SC2_20-30 (continua)

Figura 3.4 - Exemplos de modelagens de padrões DRX orientado e glicolados da fração < 0,2 μm. As linhas pretas correspondem ao padrão calculado pelo *Newmod II*, e linhas acinzentada correspondem aos padrões experimentais. Amostras exemplificadas (de baixo para cima): CN1_5-10, CN2_60-80, SC1_0-5 e SC2_20-30 (conclusão)

Tabela 3.3 - Dados da modelagem dos padrões de DRX orientados e glicolados da fração < 0,2 μm das amostras dos manguezais Santa Cruz e Cananéia (Fe caul – Fe octaedral nas camadas de caulinita, por $\text{O}_5(\text{OH})_4$; Fe sm – Fe octaedral nas camadas de esmectita, por $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; Fe il – Fe octaedral nas camadas de illita, por $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; átomos de K na entre-camada das camadas de illita, por $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; Nmax – número máximo de camadas por domínio coerente; Nmed – número médio de camadas por domínio coerente; % caul – proporção total de camadas de caulinita; % esm – proporção total de camadas de esmectita; % il – proporção total de camadas de illita) (continua)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul.	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	% il
SC1_0-5	70,53	K-S	99-1	0,7	1,4			41	29	75,07	24,16	0,77
	6,06	K-S	80-20	0,5	1,4			12	6			
	7,93	K-S	5-95	0,0	1,2			7	1			
	15,48	I-S	5-95		1,2	0,8		15	7			
SC1_20-30	76,06	K-S	98-2	0,1	1,4			40	20	82,34	17,24	0,42
	7,12	K-S	80-20	0,9	1,4			12	6			
	8,41	K-S	25-75	0,0	1,7			7	1			
	8,41	I-S	5-95		1,7	0,3	0,8	10	6			
SC1_60-80	63,35	K-S	98-2	0,9	1,4			45	32	71,87	22,80	5,33
	13,70	K-S	65-35	0,9	1,4			13	6			
	17,62	K-S	5-95	0,0	1,2			7	1			
	5,33	ilita	100			0,5	0,5	13	7			
SC2_0-5	86,40	K-S	99-1	0,2	1,4			32	22	86,16	6,52	7,32
	6,28	K-S	10-90	0,2	1,4			7	1			
	7,32	ilita	100			0,3	0,8	12	7			
SC2_20-30	87,65	K-S	99-1	<0,01	1,4			30	18	87,29	5,86	6,85
	5,14	K-S	10-90	0,0	1,7			7	1			
	7,21	I-S	95-5		1,7	0,3	0,8	10	5			
SC2_60-80	79,85	K-S	98-2	0,5	1,4			30	20	79,80	11,36	8,84
	10,33	K-S	15-85	0,5	1,7			7	1			
	9,82	I-S	90-10		1,7	0,4	0,6	10	5			
CN1_0-5	18,218	K-S	97.5-2.5	0,45	1,4			30	20	32,48	51,46	16
	12,722	K-S	80-20	< 0,01	1,5			12	7			
	30,29	K-S	15-85	< 0,01	1,7			7	1			
	30,29	I-S	25-75		1,7	1,3	0,4	7	1			
	8,481	ilita	100			0,2	0					
CN1_20-30	14,221	K-S	96-4	0,36	1,4			30	20	24,41	62,24	13
	6,656	K-S	80-20	0,92	1,4			12	7			
	21,731	K-S	25-75	< 0,01	1,7			7	1			
	51,81	I-S	15-85		1,7	1,3	0,4	7	1			
	5,581	ilita	100			0,2	0	13	6			
CN1_60-80	12,9	K-S	98-2	0,68	1,4			30	20	27,16	57,41	15
	9,837	K-S	80-20	0,92	1,4			12	7			
	26,606	K-S	25-75	< 0,01	1,7			7	1			
	46,977	I-S	25-75		1,7	1,3	0,4	7	1			
	3,681	ilita	100			0,2	0	16	8			

Tabela 2.2 - Dados da modelagem dos padrões de DRX orientados e glicolados da fração < 0,2 µm das amostras dos manguezais Santa Cruz e Cananéia (Fe caul – Fe octaedral nas camadas de caulinita, por $O_5(OH)_4$; Fe sm – Fe octaedral nas camadas de esmectita, por $O_{10}(OH)_2$; Fe il – Fe octaedral nas camadas de ilita, por $O_{10}(OH)_2$; átomos de K na entrecamada das camadas de ilita, por $O_{10}(OH)_2$; Nmax – número máximo de camadas por domínio coerente; Nmed – número médio de camadas por domínio coerente; % caul – proporção total de camadas de caulinita; % esm – proporção total de camadas de esmectita; % il – proporção total de camadas de ilita) (conclusão)

Amostra	% fase	Comp.	% camada	Fe caul.	Fe esm	Fe il	K il	Nmax	Nmed	% caul.	% esm.	% il
CN2_0-5	12,758	K-S	96-4	0,92	1,4			35	25	32,69	57,18	10,13
	8,38	K-S	80-20	0,92	1,4			10	7			
	53,271	K-S	25-75	< 0,01	1,7			7	1			
	20,609	I-S	25-75		1,7	1,3	0,4	7	1			
	4,982	ilita	100			0,2		16	8			
CN2_20-30	20,65	K-S	98-2	<0,01	1,4			24	16	37,28	46,69	16,03
	14,74	K-S	80-20	0,4	1,4			12	6			
	26,23	K-S	20-80		1,4			8	1			
	24,83	I-S	10-90		1,4	1,3	0,8	8	1			
	13,55	ilita	100			0,5	0,8	12	7			
CN2_60-80	25,16	K-S	97-3	<0,01	1,4			24	16	39,24	42,59	18,16
	13,03	K-S	80-20	0,4	1,4			14	6			
	22,07	K-S	20-80		1,4			8	1,1			
	24,51	I-S	12-88		1,4	1,3	0,8	8	1,2			
	15,22	ilita	100			0,5	0,8	12	7			

3.3.3 Número total de camadas calculado a partir da modelagem do DRX

O número total de camadas (independentemente das fases onde estão alocadas) calculadas a partir dos dados da modelagem revelam importantes tendências para ambos os manguezais, em concordância com os dados das decomposições dos picos 060 (ver item seguinte). Os valores relacionados a esses cálculos estão nas Tabelas 3.3 e 3.4.

No manguezal de Santa Cruz (Figura 3.5), ambos os pontos são dominados pelas camadas de caulinita, fato concordante com os resultados das modelagens produzidas com o *Newmod II*. Na fração 2-0,2 µm o total de caulinita oscila entre 71% e 85%, seguido de ilita (14% e 25%). Em ambos os pontos eles são maiores nas camadas 20-30 cm. Na fração < 0,2 µm, o predomínio de caulinita é igualmente notável (72 a 87%), também nas profundidades de 20-30 cm. Os valores de ilita, entretanto, são drasticamente reduzidos, de modo que as camadas de esmectita aumentam e chegam a 25% na amostra SC1_0-5. Os valores de ilita são especialmente baixos no ponto SC1.

Na fração 2-0,2 µm, as amostras dos pontos CN1 e CN2 (Figura 3.6) apresentam distribuição semelhante entre as camadas de caulinita, ilita e esmectita. Na profundidade 0-5

cm, há predomínio de camadas de ilita, seguida de caulinita e esmectita. Essa tendência se inverte para as duas profundidades seguintes, com predominância de caulinita seguida de esmectita. Na amostra CN2_60-80, há uma proporção ligeiramente de esmectita em relação à caulinita.

Figura 3.5 – Distribuição do total de camadas (%) para as amostras do manguezal de Santa Cruz, calculadas a partir dos dados do *Newmod II* (barras escuras: % de caulinita; barras cinza-claro: % esmectita; barras cinza-escuro: % ilita)

Na fração < 0,2 μm as quantidades totais de esmectita são notáveis em todas as profundidades dos dois pontos, mas especialmente visíveis em CN1. Os teores de caulinita são bastante inferiores em CN1, mas apenas levemente inferiores aos de esmectita em CN2. A quantidade total de camadas de ilita é baixa em todas as amostras analisadas nessa fração, uma tendência bastante divergente da fração argila mais grossa.

Figura 3.6 – Distribuição do total de camadas (%) para as amostras do manguezal de Cananéia, calculadas a partir dos dados do *Newmod II* (barras escuras: % de caulinita; barras cinza-claro: % esmectita; barras cinza-escuro: % illita)

3.3.4 DRX de amostras não orientadas e decomposição dos picos 060

A análise dos padrões de DRX não orientados na região dos planos 06,33 e a subsequente decomposição dos picos 060 confirma maior complexidade de composição nas amostras do manguezal de Cananéia, incluindo picos associados a quartzo (1,54 Å) componentes trioctedrais (1,53 Å) e um pico associado a esmectita dioctedraal rica em Fe (1,52 Å) (VINGIANNI et al., 2004) na fração 2-0,2 μm, além dos picos associados a componentes 2:1 dioctedrais (1,50-1,51 Å) e caulinita (1,49 Å) (BROWN; BRINDLEY, 1980) (Figura 3.7). Na fração < 0,2 μm, há presença do componente trioctedraal na posição 1,53 Å, mas com área bem inferior à fração mais grossa e proporções semelhantes entre o componente dioctedraal e o pico correspondente à caulinita. Informações mais detalhadas sobre os picos individuais, resultantes do procedimento de decomposição, se encontram nas Tabelas 3 e 4 do ANEXO.

Nas amostras do manguezal de Santa Cruz, o padrão é bastante diferente (Figura 3.7). A fração 2-0,2 μm possui picos de área reduzida relacionados aos componentes trioctedrais (1,53 Å) e ao componente 2:1 dioctedraal, além do quartzo. O componente caulínico certamente apresenta a maior expressão quantitativa, uma vez que sua área é significativamente maior que os demais. Na fração fina o mesmo padrão se mantém, com

ainda maior expressão quantitativa do componente caulinitico sobre os demais após a decomposição, especialmente em relação ao pico associado a sítios trioctaedrais de argilominerais 2:1.

Figura 3.7 - Sequência de exemplos de padrões não orientados (região 06,33), de ambas as frações analisadas, com picos decompostos pelo programa *GRAMS/Galactica* 3.2. Os valores reportados nas legendas das Figuras se referem à posição de cada pico individual (espaçamentos, em $\text{\AA}$) (continua)

Figura 3.7 - Sequência de exemplos de padrões não orientados (região 06,33), de ambas as frações analisadas, com picos decompostos pelo programa *GRAMS/Galactica* 3.2. Os valores reportados nas legendas das Figuras se referem à posição de cada pico individual (espaçamentos, em Å) (continuação)

Figura 3.7 - Sequência de exemplos de padrões não orientados (região 06,33), de ambas as frações analisadas, com picos decompostos pelo programa *GRAMS/Galactica* 3.2. Os valores reportados nas legendas das Figuras se referem à posição de cada pico individual (espaçamentos, em Å) (conclusão)

3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão com análise elementar por EDS (MET-EDS)

Os dados de MET-EDS revelam importantes características morfológicas e químicas relacionadas às espécies de argilominerais. Fórmulas químicas não foram calculadas para estes dois grupos de amostras, uma vez que a interestratificação de caulinita com esmectita impossibilita cálculo devido às diferenças de composição de celas unitárias. A análise elementar dos cristais, em conjunto com a visualização de suas características morfológicas, possibilitou a separação entre quatro grupos de cristais: caulinita, esmectita, I-S e ilita (Tabela 3.5), embora as análises de DRX indiquem a ausência de caulinita e esmectita puras na maior parte das amostras.

Tabela 3.5 – Composições elementares médias para os grupos de cristais analisados por MET-EDS (valores em %)

Amostra	Compos.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	soma
CN1_0-5	caulinita	56,27	27,34	0,00	2,80	0,00	1,82	0,00	88,23
CN1_0-5	esmectita	55,47	25,45	0,23	5,68	0,25	2,75	1,92	91,76
CN1_0-5	I-S	57,25	18,86	2,56	7,14	0,00	2,23	4,05	92,09
CN1_0-5	ilita	51,13	21,07	1,39	11,74	0,00	1,67	6,39	93,38
CN1_20-30	caulinita	61,80	27,43	0,28	4,06	0,00	0,00	0,08	93,63
CN1_20-30	esmectita	56,89	24,82	1,63	8,24	0,32	0,16	0,94	92,99
CN1_20-30	I-S	56,91	22,58	2,31	8,35	0,00	0,00	3,31	93,46
CN1_20-30	ilita	44,90	17,01	3,13	20,87	0,00	0,00	7,37	93,28
CN1_60-80	caulinita	59,66	30,31	0,00	2,72	0,00	0,80	0,05	93,54
CN1_60-80	esmectita	57,30	24,62	1,18	7,29	0,54	0,75	0,78	92,48
CN1_60-80	I-S	55,50	22,80	1,61	9,97	0,00	1,55	2,88	93,80
CN1_60-80	ilita	47,67	20,12	2,87	16,34	0,00	0,95	6,83	94,79
CN2_0-5	caulinita	60,39	31,81	0,00	1,15	0,00	0,00	0,00	93,35
CN2_0-5	esmectita	56,13	25,38	1,23	7,32	0,22	2,00	1,03	93,31
CN2_0-5	I-S	51,23	19,40	2,62	15,83	0,47	2,31	3,49	94,88
CN2_0-5	ilita	45,31	22,89	1,64	17,51	0,00	1,64	6,13	95,11
CN2_60-80	esmectita	54,90	25,60	0,84	10,62	0,21	2,18	1,28	95,63
CN2_60-80	I-S	56,08	20,24	2,26	11,59	0,00	2,90	2,82	95,89
CN2_60-80	ilita	46,87	14,90	3,96	23,61	0,00	0,64	6,10	96,06
SC1_0-5	caulinita	55,42	31,09	0,00	4,44	0,00	1,29	0,00	92,24
SC1_0-5	esmectita	54,09	25,20	1,13	12,94	0,06	1,73	0,77	95,92
SC1_0-5	I-S	49,66	20,45	2,52	22,51	0,00	2,45	2,73	100,31
SC1_20-30	caulinita	54,79	30,98	0,36	6,56	0,00	0,00	0,05	92,74
SC1_20-30	esmectita	55,30	22,17	2,55	15,59	0,00	0,89	0,34	96,85
SC1_20-30	I-S	54,43	23,65	3,34	9,12	0,00	1,84	2,95	95,33
SC1_20-30	ilita	46,16	15,42	4,86	20,92	0,00	1,13	6,03	94,50
SC1_60-80	caulinita	53,63	30,65	0,00	5,60	0,26	0,79	0,00	90,92
SC1_60-80	esmectita	55,48	29,04	1,24	8,47	0,49	1,20	0,54	96,46
SC1_60-80	ilita	46,78	18,77	1,51	23,72	0,00	2,07	6,89	99,74
SC2_0-5	caulinita	57,26	30,34	0,00	3,99	0,00	0,91	0,08	92,58
SC2_0-5	esmectita	56,33	28,29	1,27	7,26	0,52	1,01	0,80	95,31
SC2_0-5	I-S	57,59	15,10	3,28	13,75	0,00	2,20	2,51	94,43
SC2_0-5	ilita	46,24	25,13	3,53	16,84	0,00	2,18	5,12	99,02
SC2_20-30	caulinita	56,85	30,25	0,42	4,62	0,00	1,36	0,00	93,50
SC2_20-30	esmectita	55,76	28,72	1,56	6,60	0,00	2,43	0,49	95,55
SC2_20-30	I-S	52,74	25,44	1,23	14,97	0,00	1,77	3,23	99,38
SC2_20-30	ilita	43,31	13,09	5,50	22,94	0,00	2,02	7,26	94,12
SC2_60-80	caulinita	57,81	28,07	0,37	7,36	0,00	1,99	0,00	95,59
SC2_60-80	esmectita	55,34	27,37	1,51	9,35	0,27	1,68	0,69	96,20
SC2_60-80	I-S	51,54	25,68	2,46	13,54	0,00	1,19	2,38	96,79
SC2_60-80	ilita	45,54	20,80	2,62	18,30	0,00	1,61	4,91	93,76

Os cristais de caulinita são predominantemente subeuhedrais, com extremidades arredondadas e tamanhos bastante variados. Cristais com formas mais hexagonais e de tamanhos maiores foram visualizados, sobretudo, nas amostras dos pontos SC1 e SC2 (Figuras 3.8A e 3.8B). Em todos os cristais assinalados como caulinita, há teores de Fe que variam de 1,15% a 4,06% nas amostras dos pontos CN1 e CN2. Nos cristais de SC1 e SC2, os valores são ainda maiores, variando entre 4,44% e 7,36%. Esses teores são maiores que os normalmente descritos em amostras de caulinita padrão de diversas origens (WEAVER; POLLARD, 1973; NEWMAN; BROWN, 1987). Os teores de MgO e Na₂O são nulos na maior parte dos cristais, apesar de existentes em algumas amostras, denotando a provável presença de camadas esmectíticas.

A classificação dos cristais nos grupos de minerais 2:1 citados se deu com base nos teores de K₂O, MgO e Fe₂O₃, sendo crescente nos cristais à medida que a composição se tornou mais ilítica. Cristais de composição intermediária entre caulinita e esmectita são bastante comuns nas amostras, com formas arredondadas e subarredondadas (Figuras 3.8C e 3.8D), evidência de interestratificação. Esse tipo de cristal foi comumente observado na fração <0,2 µm das amostras de Cananéia.

Os altos teores de Fe₂O₃ e MgO sugerem composição de ilita férrica/glaucionita (ODOM, 1984), apesar dos teores de K₂O serem inferiores aos descritos para diversos tipos de ilita padrão (NEWMAN; BROWN, 1987), fato que pode estar relacionado à presença de outros íons na entrecamada do mineral, como NH₄⁺ (ver item 3.3.6). A maior parte dos cristais de composição ilítica apresentou dimensões superiores a 0,2 µm (Figura 3.8F), fato condizente com os resultados de DRX, uma vez que os teores de ilita fração < 0,2 µm são baixos.

Os cristais designados como I-S (Figura 3.8 E) apresentaram valores de K₂O intermediários aos de esmectita e de ilita, com valores oscilando entre ~ 2,5% e 4%. Esses valores de K₂O são superiores ao grupo de cristais de esmectita, tanto para as amostras do manguezal de Santa Cruz como para Cananéia. Os valores de Fe₂O₃ oscilaram bastante superando 20% em algumas amostras dos pontos SC1 e CN2 e não ultrapassando 4% em outras.

Figura 3.8 – Micrografias obtidas no MET nas diferentes amostras estudadas. As áreas dentro dos pequenos quadrados foram escaneadas e analisadas quimicamente pelo MET-EDS (gráficos de composição correspondentes nos cantos superiores das Figuras. (A) e (B) Cristais hexagonais e subarredondados de composição caulínica no manguezal de Santa Cruz; (C) cristal de composição intermediária entre esmectita (K-S) e de caulinita (K) no manguezal de Santa Cruz; (D) cristal de composição intermediária entre esmectita (K-S) e de caulinita (K) no manguezal de Cananéia; (E) cristal de composição I-S no manguezal de Santa Cruz; (F) cristal de composição ílítica do manguezal de Cananéia (continua)

Figura 3.8 – Micrografias obtidas pelo MET nas diferentes amostras estudadas. As áreas dentro dos pequenos quadrados foram escaneadas e analisadas quimicamente pelo MET-EDS (gráficos de composição correspondentes nos cantos superiores das Figuras (A) e (B)). Cristais hexagonais e subarredondados de composição caulinitica no manguezal de Santa Cruz; (C) cristal de composição intermediária entre esmectita (K-S) e de caulinita (K) no manguezal de Santa Cruz; (D) cristal de composição intermediária entre esmectita (K-S) e de caulinita (K) no manguezal de Cananéia; (E) cristal de composição I-S no manguezal de Santa Cruz; (F) cristal de composição ílítica do manguezal de Cananéia (conclusão)

Os gráficos das Figuras 3.9 e 3.10 revelam importantes tendências em relação à composição dos grupos de cristais analisados. As relações entre os teores de SiO_2 e K_2O (Figura 3.9A e 3.10A), e entre Al_2O_3 e MgO (Figura 3.9C e 3.10C), são negativas e apresentam R^2 elevados. No primeiro caso, esse aumento de K_2O às expensas de SiO_2 indica incorporação de K na entrecamada à medida que a composição dos cristais se torna gradualmente mais ílítica. Já no segundo caso, a alta correlação mostra que também há incorporação gradual de Mg octaedral nos grupos de cristais selecionados, uma das causas do incremento de carga na camada durante a transformação de caulinita para esmectita. Esta última tendência é mais forte nos cristais do manguezal de Cananéia, onde justamente há maiores quantidades de esmectita.

Figura 3.9 – Correlações entre os elementos determinados para cristais das amostras de Santa Cruz a partir dos dados de MET-EDS. (A) SiO₂ vs. K₂O; (B) Fe₂O₃ vs. K₂O; (C) Al₂O₃ vs. MgO; (D) Fe₂O₃ vs. MgO

Figura 3.10 – Correlações entre os elementos determinados para cristais das amostras de Cananéia a partir dos dados de MET-EDS. (A) SiO₂ vs. K₂O; (B) Fe₂O₃ vs. K₂O; (C) Al₂O₃ vs. MgO; (D) Fe₂O₃ vs. MgO

Correlações positivas foram igualmente observadas para Fe₂O₃ vs. K₂O (Figuras 3.9B e 3.10B) e Fe₂O₃ vs MgO (Figuras 3.9D e 3.10D), embora esta última apresentou R² relativamente baixo para as amostras dos pontos SC1 e SC2. Ambas as tendências também sugerem transformações graduais na lâmina octaedral dos minerais, sendo a incorporação de

Fe com o aumento de carga na camada (aumento da fixação de K) e da incorporação de Mg concomitante ao aumento dos teores de Fe.

3.3.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR de algumas amostras selecionadas dos dois manguezais são bastante similares para amostras do mesmo ponto e, portanto, é apresentado somente um espectro por ponto. Há duas tendências opostas para a região de estiramento dos grupos OH ($3400-3800\text{ cm}^{-1}$). Nas amostras ricas em fases K-S predominantemente cauliníticas do manguezal de Santa Cruz (Figuras 3.11A e 3.11B), há picos bem resolvidos e de intensidade elevada nas bandas a 3700 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento dos grupos AlAlOH (RUSSEL; FRASER, 1994). Esse comportamento não é visível nas amostras de Cananéia (Figuras 3.11A e 3.11B), onde há menor quantidade de caulinita com menores valores de *Nave* e *Nmed* (menor cristalinidade) e grande quantidade de fases K-S ricas em esmectita, sendo os picos dessa região mal resolvidos e de baixa intensidade. Esses resultados estão de acordo com a caracterização por DRX, pois o aumento dos teores de caulinita em fases K-S produz um acréscimo significativo da intensidade dessas bandas (CUADROS; DUDEK, 2006). Esse comportamento se mantém tanto para a fração 2-0,2 μm como para a fração $< 0,2\text{ }\mu\text{m}$.

O aumento das bandas a 3650 cm^{-1} (Figuras 3.11A e 3.11B) nas amostras mais ricas em fases cauliníticas, relacionada ao estiramento dos grupos OH octaédrais que formam pontes de hidrogênio com o oxigênio apical da lâmina tetraédrica (MADEJOVÀ, 2003), também é evidente nas duas frações. Essas bandas estão, de fato, praticamente ausentes nas amostras de Cananéia, o que denota maior grau de desordem estrutural das camadas cauliníticas em função da interestratificação com esmectita.

Dois outros picos podem ser observados a 3450 cm^{-1} e 3528 cm^{-1} (Figuras 3.11A e 3.11B), correspondentes a vibrações relacionadas à presença de gibbsita (BELZUNCE-SEGARRA et al., 2002). Eles têm resoluções e intensidades muito baixas nas amostras de Cananéia e, nas amostras de Santa Cruz. Essas tendências estão bem relacionadas com os prováveis teores do mineral nas amostras (não quantificada), evidentemente maiores na fração mais grossa das amostras de Santa Cruz conforme os dados de DRX e TG-DTG.

A região $400-1300\text{ cm}^{-1}$ (Figuras 3.12A e 3.12B), correspondente aos estiramentos e dobramentos das ligações Si-O e aos dobramentos dos grupos OH, também apresentam

comportamento bem distintos. O conjunto de picos entre 1010 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , relacionados ao estiramento das ligações tetraedrais Si-O (RUSSEL; FRASER, 1994; MADEJOVÀ, 2003), possui alta resolução e intensidade nas amostras de Santa Cruz, decrescendo significativamente nas amostras esmectíticas de Cananéia. Essa tendência está igualmente associada às diferenças mineralógicas entre os dois grupos de amostras, sendo que os espectros de cada grupo (Santa Cruz e Cananéia) se assemelham, respectivamente, ao padrão de minerais 1:1 puros e de misturas de caulinita/esmectita ricas em esmectita (MADEJOVÀ et al., 2002).

Figura 3.11 – Exemplos de espectros de FTIR da região de estiramento dos grupos OH. (A) amostras da fração 2-0,2 μm ; (B) amostras da fração < 0,2 μm . A designação dos picos representados na Figura se encontram no texto

As demais bandas nessa região são designadas aos seguintes grupos: 916 cm^{-1} e 940 cm^{-1} a AlAlOH , que aumentam de intensidade nas amostras caulíníticas; 880 cm^{-1} , correspondente aos grupos AlAlOH e que são deslocados levemente para 890 cm^{-1} à medida que o Fe^{3+} substitui Al^{3+} octaedral (RUSSEL; FRASER, 1994); 780 cm^{-1} , banda FeFeOH ;

banda de baixa intensidade a 815 cm^{-1} , do grupo octaedral AlMgOH . Essas bandas são comuns a misturas de caulinita com argilominerais 2:1 dioctaedrais (RUSSEL; FRASER, 1994; MADEJOVÀ et al., 2002) e já haviam sido observadas em outros trabalhos sobre argilominerais em manguezais (SOUZA JÚNIOR et al., 2008; ANDRADE et al., 2014).

Figura 3.12 – Exemplos de espectros de FTIR da região de dobramentos dos grupos OH. (A) amostras da fração 2-0,2 μm ; (B) amostras da fração < 0,2 μm . A designação dos picos representados na Figura se encontram no texto

Bandas assinaladas como vibrações do grupo NH_4^+ estão presentes na maior parte das amostras da fração 2-0,2 μm (Figura 3.13), sobretudo do manguezal de Cananéia, onde as intensidades são maiores. Essa banda a 1450 cm^{-1} está associada às deformações provocadas pela ligação do íon com a superfície dos argilominerais, sendo que as pontes de hidrogênio decorrentes da ligação modificam a simetria tetragonal do íon para trigonal ou ortorrômbica,

causando o deslocamento da posição 1400 cm^{-1} para $1441\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ (PETIT; RIGGHI, MADEJOVÁ, 2006).

Figura 2.12 – Exemplos de espectros de FTIR na região de vibrações dos grupos NH_4^+ , em 1450 cm^{-1} . (A) amostras da fração 2-0,2 μm ; (B) amostras da fração $< 0,2\text{ }\mu\text{m}$

Nas amostras analisadas, as referidas bandas têm intensidades maiores nas amostras com maiores quantidades de minerais 2:1, especialmente ilita. Isso sugere, assim como nas amostras do capítulo 2, que parte da carga na camada desse grupo é balanceada por íons NH_4^+ . A baixa quantidade de camadas de ilita na fração $< 0,2\text{ }\mu\text{m}$, sobretudo para as amostras dos pontos SC1 e SC2, se correlaciona com a virtual ausência desse pico e apoia a hipótese de fixação de NH_4^+ pelas camadas de ilita.

3.3.6 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termais realizadas com amostras selecionadas de Santa Cruz e Cananéia demonstram tendências diferentes. Nas amostras de Cananéia (Figura 3.13) a curva de perda de massa (TG) na fração 2-0,2 μm tem seu maior ponto de inflexão a 470°C, correspondente ao evento de desidroxilação da caulinita (MACKENZIE, 1957; MELO et al., 2001), coincidente com o máximo na curva de DTG, embora existam regiões assimétricas nas partes adjacentes indicativas da presença de picos associados à desidroxilação de illita, I-S, e K-S (MACKENZIE, 1957; DRITS; BESSON; MULLER, 1995; MULLER et al., 2000).

Há um pico notável próximo a 220°C, que evidencia a perda de grupos OH da gibbsita (Figura 3.13). Na fração < 0,2 μm o mesmo padrão se mantém. Porém, além do evento de maior intensidade associado à caulinita possuir intensidade menor, é verificada maior perda de água de hidratação na região inferior a 100°C, fato associado à maior presença de fases ricas em esmectita, que se concentra nessa fração. A menor quantidade de gibbsita nesta fração também pode ser comprovada pela baixa intensidade do pico a 220°C.

Nas amostras de Santa Cruz (Figura 3.13), a predominância de caulinita nas curvas de DTG (coincidente com a maior inflexão das curvas de TG) é notável nas duas frações, sendo o pico a 480°C relacionado ao evento de desidroxilação do mineral. Além disso, especialmente na fração 2-0,2 μm , o pico associado à desidroxilação de gibbsita é bastante distinto e intenso, coincidente com a inflexão maior na curva de TG, fato que corrobora com a maior presença do mineral na assembleia da fração argila em relação aos demais manguezais amostrados. Nas duas frações analisadas, o teor de água de hidratação é inferior às amostras do manguezal de Cananéia.

A Tabela 3.6 resume os valores de perda de água de hidratação, associada à entrecamada dos argilominerais expansivos e a água estrutural. Os maiores valores de água de hidratação estão associados às amostras de Cananéia, fato explicado pela maior quantidade de camadas de esmectita nessas amostras. Já para os valores de água estrutural, a tendência se inverte, com maior quantidade nas amostras de Santa Cruz, onde os teores de caulinita e gibbsita (minerais com maiores quantidades de grupos OH em suas composições) são mais elevados. Em Cananéia, os teores de água estrutural oscilam entre os valores típicos de 2:1 (~5%) e o de caulinita (~14%).

Figura 3.13 - Exemplos de curvas de TG (linha cinza) sobrepostas a curvas de DTG (linha preta) para amostras selecionadas dos manguezais SC e CN, para ambas as frações analisadas neste estudo (continua)

Figura 3.13 - Exemplos de curvas de TG (linha cinza) sobrepostas a curvas de DTG (linha preta) para amostras selecionadas dos manguezais SC e CN, para ambas as frações analisadas neste estudo (conclusão)

Tabela 3.6 – Teores de água de hidratação e estrutural de amostras selecionadas dos dois manguezais estudados, calculados a partir das curvas de TG

	Água de hidratação (%)	Água estrutural (%)
SC1_0-5 (2-0,2 μm)	1,54	16,89
SC1_0-5 (< 0,2 μm)	3,29	15,18
SC1_60-80 (2-0,2 μm)	2,00	17,15
SC1_60-80 (< 0,2 μm)	3,17	16,48
SC2_0-5 (2-0,2 μm)	1,78	17,74
SC2_0-5 (< 0,2 μm)	3,09	15,48
SC2_60-80 (2-0,2 μm)	1,84	16,93
SC2_60-80 (< 0,2 μm)	2,85	16,37
CN1_0-5 (2-0,2 μm)	5,5	10,54
CN1_0-5 (< 0,2 μm)	10,14	10,8
CN1_60-80 (< 0,2 μm)	9,5	10,06
CN2_0-5 (< 0,2 μm)	10,05	13,56

3.3.7 Análise química da água intersticial

As análises químicas e físicas da água intersticial de ambos os manguezais (Tabela 3.7) demonstram algumas características peculiares normalmente associadas ao solo de manguezal, tal como a elevada condutividade elétrica, valores de pH oscilando entre 6 e 7 e alta concentração de cátions básicos, o que já foi observado no capítulo 1 para os manguezais de Bragança e Acaraú. O Eh indica condições óxicas ou subóxicas na maior parte das camadas superiores de ambos os manguezais e depois decresce à medida que profundidades maiores são avaliadas, fato normalmente observado na superfície dos solos de manguezais (FERREIRA et al., 2007 a, 2007b; OTERO et al., 2009; NÖEL et al., 2013).

Tabela 3.7 - Valores de pH, Eh, condutividade elétrica (CE) e dos principais cátions e ânions inorgânicos determinados na água intersticial extraída. Os valores correspondem à média de cinco subamostras

	pH	Eh	CE	Al	Ca	K	Mg	Na	Fe	Si	S	P	Cl-
		mV	dS/m										
SC1 0-5	6,54	340	57	0,533	11,1	10,8	44,1	463	1,41	1,34	38,3	0,008	740
SC1 5-10	6,23	145	57	1,082	9,8	11,3	37,5	497	1,91	1,57	32,2	0,008	748
SC1 10-20	6,28	-2	53	0,523	13,8	11,1	51,4	554	1,14	1,29	37,6	0,004	745
SC1 20-30	6,76	-24	55	0,470	13,8	11,3	49,9	532	1,39	1,20	34,0	0,004	793
SC1 30-40	6,66	-33	54	0,338	15,7	10,4	54,2	527	1,71	1,24	37,8	0,004	760
SC2 0-5	6,87	225	52	0,103	15,1	10,2	44,0	460	0,10	0,44	34,9	0,003	718
SC2 5-10	6,68	324	48	0,000	17,8	10,7	51,5	446	0,01	0,14	42,5	0,005	657
SC2 10-20	6,78	34	47	0,000	18,4	10,8	51,6	457	0,01	0,16	44,6	0,006	666
SC2 20-30	6,51	9	50	0,000	18,9	10,4	50,4	447	0,01	0,18	46,3	0,011	675
SC2 30-40	6,71	-19	50	0,000	17,9	10,3	51,7	448	0,01	0,16	44,5	0,006	670
CN1 0-5	6,9	64	37	0,024	7,5	6,6	37,9	600	0,51	0,33	21,4	0,011	625
CN1 5-10	6,9	-126	34	0,026	7,7	6,8	39,7	429	0,50	0,45	21,7	0,014	666
CN1 10-20	6,7	-6	35	0,016	9,1	6,7	46,5	429	0,07	0,63	21,6	0,063	744
CN1 20-30	6,9	-116	35	0,003	10,7	6,2	55,1	437	0,13	0,69	26,9	0,166	946
CN1 30-40	6,8	-136	33	0,012	11,0	6,5	55,6	404	0,01	0,71	27,6	0,170	732
CN2 0-5	7,21	94	46	0,331	23,0	11,5	102,5	524	0,28	1,48	86,9	0,027	930
CN2 5-10	6,98	273	46	0,608	48,0	10,8	213,4	539	0,76	2,68	139,7	0,051	972
CN2 10-20	6,38	24	46	1,123	39,5	10,6	181,2	565	4,03	3,18	137,8	0,139	997
CN2 20-30	6,98	38	49	0,724	98,2	11,3	444,7	535	4,73	5,21	224,7	0,198	1205
CN2 30-40	6,84	0	52	0,347	109,2	12,2	499,0	648	4,99	3,69	165,4	0,263	1346

A condutividade elétrica da solução extraída é extremamente elevada e confere caráter salino (ESTADOS UNIDOS, 2010) a todas as amostras. Este fato é bem relacionado às concentrações de Cl^- , Na, Mg, K e Ca, provenientes do alto influxo de água do mar associado às marés enchentes. Os teores Cl^- oscilam entre 670 mmol L^{-1} e 793 mmol L^{-1} e os de Na entre 447 mmol L^{-1} e 554 mmol L^{-1} nas amostras de Santa Cruz. Não há tendência de acúmulo na superfície, onde a variação de umidade diária é maior. Esses valores extremamente elevados são similares a florestas de manguezais desenvolvidas em no estado de Santa Catarina (GRACE et al., 2008) e no Rio de Janeiro (OVALLE et al., 1990).

A especiação iônica efetuada com o programa *Phreeqc 3.2.1* demonstra que a atividade das espécies iônicas formadas por Cl e os cátions básicos citados são elevadas. Espécies solúveis como os íons básicos “livres” K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e os ânions SO_4^{2-} e Cl^- apresentam valores altos de atividade, na ordem de 10^{-4} a 10^{-1} mol L^{-1} . Compostos formados da combinação desses componentes também são comuns tais como $[KSO_4]^-$, $[NaSO_4]^-$, $[MgSO_4]$, $[CaSO_4]$, $[KSO_4]^{2-}$, $[NaCl]$, $[CaCl_2]$, $[KCl]$, $[MgCl]^+$, $[CaCl]^+$. Os valores de atividade desses compostos ionizados estão na ordem de 10^{-2} mol L^{-1} a 10^{-5} mol L^{-1} . Embora muito importantes do ponto de vista biogeoquímico, o enfoque dado neste trabalho é voltado à formação de argilominerais e, portanto, a descrição dos resultados relacionados aos compostos comuns à formação desses minerais será tratada com mais detalhes. Entretanto, a alta atividade desses compostos denota o caráter hipersalino da água intersticial e sua clara relação com a água do mar.

O Fe, analisado a partir de teores totais, se divide após a especiação de acordo com os valores de Eh. As atividades de Fe^{2+} atingem a ordem de 10^{-4} mol L^{-1} e se combinam com os abundantes íons SO_4^{2-} e Cl^- para formar alguns compostos ionizados ou não, cujas atividades estão na magnitude de 10^{-5} mol L^{-1} . Embora muito importantes do ponto de vista biogeoquímico (FERREIRA et al., 2007a, 2007b; OTERO et al., 2006, 2009), as atividades de compostos sulfetados é extremamente baixa, muito provavelmente em função da precipitação de compostos voláteis, monossulfetos transitórios e pirita.

Na Tabela 3.8 são apresentadas as atividades calculadas para os principais íons relacionados à formação dos argilominerais. A atividade do Si e Al, elementos importantes para a formação dos argilominerais, é variável entre os dois pontos amostrados e mesmo dentro dos manguezais. A maior parte das espécies relacionadas ao Al está ligada a oxigênios e hidroxilas, formando hidróxidos de baixa solubilidade (LINDSAY, 2001). O Al^{3+} apresenta atividade muito baixa, com valores de 10^{-8} mol L^{-1} a 10^{-9} mol L^{-1} na superfície do ponto SC1 e que é reduzida a 10^{-10} mol L^{-1} . No ponto SC2, os valores caem a 10^{-11} mol L^{-1} na superfície e são nulos em subsuperfície. No manguezal de Cananéia, não há tendência de queda/aumento em relação às profundidades e os valores se mantêm igualmente baixos (Tabela 3.8).

A atividade do H_4SiO_4 (Tabela 3.8), composto que representa mais de 95% das espécies associadas ao Si em todas as amostras, oscila entre valores na ordem de 10^{-3} e 10^{-4} mol L^{-1} . No manguezal de Santa Cruz, o ponto SC1 apresenta na média os maiores valores ($1,33 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} , profundidade 0-5 cm) apesar do maior valor de ser encontrado na amostra SC2_5-

10 ($2,63 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), no ponto onde as demais apresentam valores de atividades aproximadamente dez vezes menor. Em Cananéia, o ponto CN1 possui as atividades menores para a espécie, sendo que o ponto CN2 apresenta os maiores valores, sobretudo em profundidade (amostra CN2_20-30, $5,12 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

Tabela 3.8 - Atividade iônica calculada com o programa *Phreeqc 3.2.1* dos principais íons associados à formação dos argilominerais nos solos de manguezais estudados. Os valores de força iônica da solução (μ) também foram calculados com programa

	Al^{3+}	H_4SiO_4	Mg^{2+}	K^+	μ
	mol L^{-1}				
SC1_0-5	$4,49 \times 10^{-9}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$9,62 \times 10^{-3}$	$6,49 \times 10^{-3}$	0,71
SC1_5-10	$2,75 \times 10^{-8}$	$1,57 \times 10^{-3}$	$8,41 \times 10^{-3}$	$6,81 \times 10^{-3}$	0,71
SC1_10-20	$1,60 \times 10^{-9}$	$1,29 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$6,67 \times 10^{-3}$	0,77
SC1_20-30	$1,04 \times 10^{-10}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$6,79 \times 10^{-3}$	0,77
SC1_30-40	$7,79 \times 10^{-10}$	$1,23 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-2}$	$6,23 \times 10^{-3}$	0,77
SC2_0-5	$5,05 \times 10^{-11}$	$4,35 \times 10^{-4}$	$9,81 \times 10^{-3}$	$6,15 \times 10^{-3}$	0,70
SC2_5-10	$2,81 \times 10^{-11}$	$2,63 \times 10^{-3}$	$3,72 \times 10^{-2}$	$6,14 \times 10^{-3}$	1,15
SC2_10-20	0	$1,39 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-2}$	$6,45 \times 10^{-3}$	0,68
SC2_20-30	0	$1,79 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-2}$	$6,26 \times 10^{-3}$	0,69
SC2_30-40	0	$1,59 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$6,23 \times 10^{-3}$	0,69
CN1_0-5	$3,74 \times 10^{-11}$	$3,24 \times 10^{-4}$	$9,26 \times 10^{-3}$	$4,06 \times 10^{-3}$	0,69
CN1_5-10	$3,94 \times 10^{-11}$	$4,44 \times 10^{-4}$	$9,57 \times 10^{-3}$	$4,19 \times 10^{-3}$	0,63
CN1_10-20	$1,17 \times 10^{-10}$	$6,25 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$4,10 \times 10^{-3}$	0,68
CN1_20-30	$2,70 \times 10^{-11}$	$6,81 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-2}$	$3,73 \times 10^{-3}$	0,79
CN1_30-40	$6,19 \times 10^{-11}$	$7,03 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-2}$	$3,94 \times 10^{-3}$	0,68
CN2_0-5	$7,57 \times 10^{-12}$	$1,44 \times 10^{-3}$	$1,89 \times 10^{-2}$	$6,63 \times 10^{-3}$	0,94
CN2_5-10	$2,81 \times 10^{-11}$	$2,63 \times 10^{-3}$	$3,72 \times 10^{-2}$	$6,14 \times 10^{-3}$	1,15
CN2_10-20	$8,88 \times 10^{-10}$	$3,17 \times 10^{-3}$	$3,08 \times 10^{-2}$	$6,00 \times 10^{-3}$	1,13
CN2_20-30	$2,68 \times 10^{-11}$	$5,12 \times 10^{-3}$	$7,45 \times 10^{-2}$	$6,37 \times 10^{-3}$	1,61
CN2_30-40	$5,51 \times 10^{-11}$	$3,64 \times 10^{-3}$	$9,32 \times 10^{-2}$	$7,01 \times 10^{-3}$	1,85

3.3.8 Estabilidade e formação dos minerais estimadas pelo *Phreeqc 3.2.1*

As modelagens realizadas com o programa *Phreeqc 3.2.1* possibilitam a inclusão de diversas fases minerais na solução estudada, de modo que a simulação dos equilíbrios entre a solução e essas fases seja verificada após uma situação teórica de equilíbrio final. Desse modo uma quantidade fixada de cada fase é incluída para reagir com as espécies químicas dissolvidas. Essa simulação é relativamente simplificada, pois além de trabalhar com minerais

de composição já previamente estabelecidas, sem qualquer interestratificação, não simula a cinética das reações. Entretanto, permite a verificação de tendências gerais em relação à precipitação/dissolução das fases.

Tabela 3.9 – Valores de índice de saturação (IS), log IAP e a variação do total formado ou dissolvido em relação ao valor de 10 mol iniciais (Δ , em mol), após a simulação do equilíbrio final das fases com as soluções modeladas (para caulinita: log Kps = 6,81, $\Delta H = -151,78 \text{ kJ mol}^{-1}$, H form.= -982,22 kcal mol⁻¹; para K-nontronita: log Kps = -11,86, $\Delta H = -26,58 \text{ kJ mol}^{-1}$, H form.= -1167,13 kcal mol⁻¹; para illita: log Kps = 8,03, $\Delta H = -171,76 \text{ kJ mol}^{-1}$, H form.= -1394,71 kcal mol⁻¹)

	caulinita			K-nontronita			Illita		
	IS	log IAP	Δ	IS	log IAP	Δ	IS	log IAP	Δ
SC1_0-5	-0,09	6,72	-1,73	23,87	12,01	5,00	-0,21	7,82	-10,00
SC1_5-10	-0,09	6,72	-1,71	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,14
SC1_10-20	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,18
SC1_20-30	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,19
SC1_30-40	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,21
SC2_0-5	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,9	8,88	0,17
SC2_5-10	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,20
SC2_10-20	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,20
SC2_20-30	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,20
SC2_30-40	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,20
CN1_0-5	-0,09	6,72	-1,71	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,14
CN1_5-10	-0,09	6,72	-1,74	23,87	12,01	5,00	0,9	8,88	0,15
CN1_10-20	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,19
CN1_20-30	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,21
CN1_30-40	-0,09	6,72	-1,72	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,22
CN2_0-5	-0,09	6,72	-1,74	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,40
CN2_5-10	-0,09	6,72	-1,78	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,83
CN2_10-20	-0,09	6,72	-1,76	23,87	12,01	5,00	0,9	8,88	0,70
CN2_20-30	-0,09	6,72	-1,86	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,73
CN2_30-40	-0,09	6,72	-1,88	23,87	12,01	5,00	0,85	8,88	0,94

Considerando-se a quantidade de 10 mol de cada fase na solução inicial, o programa calculou diretamente o índice de saturação (IS) a partir da constante de equilíbrio e dos produtos de atividade iônica dos minerais caulinita, nontronita (rica em K na entrecamada), illita (não férrica), pirita, goethita, gibbsita e quartzo. A Tabela 3.9 resume os valores encontrados e a quantidade final de cada mineral após o equilíbrio para os argilominerais

citados (valores de Δ , em mol). Os valores de delta positivo indicam precipitação e os negativos, dissolução (parcial ou completa) da fase.

Para os dois manguezais estudados, as simulações indicam tendências já esperadas e que estão de acordo com a caracterização mineralógica realizada. Os teores de caulinita decrescem em todas as amostras, na ordem -1,71 a -1,72 mol nas amostras de Santa Cruz, sendo o parâmetro IS negativo para todas as amostras (-0,09). Para as amostras de Cananéia, os valores também se mantêm nessa faixa no ponto CN1, mas aumentam em profundidade no ponto CN2, atingindo até -1,88 mol. Isso indica que o mineral está em condições de dissolução parcial em ambos os manguezais.

Em relação aos argilominerais 2:1, a tendência calculada pelo programa é de precipitação para a fase esmectítica, sendo o IS significativamente alto, produzindo grandes quantidades do mineral após a situação de equilíbrio final (adição de 5 mol em relação à quantidade inicial). A illita não férrica também apresentou tendência de precipitação, mas em proporções menores. Os demais minerais, não retratados na tabela 3.9 apresentaram as seguintes condições: dissolução total de goethita e quartzo, estabilidade das quantidades inseridas de pirita e de gibbsita.

3.4 Discussão

3.4.1 Correlação entre os dados estruturais

Os resultados das decomposições dos picos 060 em padrões não orientados de DRX e das análises termogravimétricas para ambos os grupos de amostras, nas duas frações analisadas, concordam com os resultados quantitativos derivados da modelagem dos padrões orientados realizada com o *Newmod II*. O padrão complexo das amostras de Cananéia, com maior participação de fases ílíticas na fração 2-0,2 μm e predomínio de interestratificados ricos em esmectita na fração < 0,2 μm é bem simulado pela decomposição dos picos 060. As correlações altamente significativas (Figura 3.14) entre as camadas de caulinita calculadas pelo *Newmod II* (ver item 3.3.3) e as estimativas realizadas pela decomposição são notáveis (R^2 igual a 0,96 para 2-0,2 μm e 0,94 para < 0,2 μm), fato repetido para a correlação entre o total de camadas 2:1 (esmectita mais illita) calculadas pelo *Newmod II* e as estimativas produzidas após a decomposição (R^2 igual 0,97 na fração 2-0,2 μm e 0,94 para < 0,2 μm).

Figura 3.14 – Correlações entre os dados estruturais calculados pelo *Newmod II* e pela área dos picos 060 decompostos, para os teores totais de caulinite e os teores totais de argilominerais 2:1. As correlações foram calculadas para ambas as frações e ressaltam a relação entre os resultados obtidos com a modelagem realizada com *Newmod II* e o procedimento de decomposição dos picos 060

Figura 3.15 – Correlação entre os teores de água de hidratação e as proporções de camadas de esmectita calculadas pelo *Newmod II*, para amostras submetidas às análises termais. A alta correlação entre os resultados alcançados por técnicas distintas indica boa exatidão do procedimento de modelagem dos padrões orientados

A correlação entre a água de hidratação estimada a partir das curvas de perda de massa e o número total de camadas de esmectita introduzidas nas modelagens com o *Newmod II* (item 3.3.3) é extremamente significativa, considerando-se a complexidade dos argilominerais presentes nas amostras (Figura 3.15, $R^2 = 0.93$). Essa alta correlação evidencia a alta exatidão do procedimento de modelagem dos padrões orientados (CUADROS et al., 2013), uma vez

que os altos teores de água de hidratação estão estritamente relacionados às camadas expansivas.

3.4.2 Composição mineralógica e transformações minerais

Os dois manguezais estudados neste trabalho apresentam composições mineralógicas bem distintas nas duas frações da argila. O caráter caulinítico associado ao manguezal de Santa Cruz de fato se confirma após a caracterização detalhada por meio das diversas técnicas usadas. Entretanto, há a presença de diversas fases interestratificadas nos dois pontos amostrados deste manguezal, especialmente K-S com várias faixas de composição, mas em quantidades menores do que no manguezal de Cananéia. Isso sugere, sobretudo, que as reações de estado-sólido que operam no solo do manguezal de Cananéia estão ocorrendo em Santa Cruz, mas em taxas inferiores, o que impede a transformação mais intensa de caulinita nos minerais 2:1 descritos.

A análise composicional de ambos os manguezais expõe bem a característica descrita acima. As Figuras 3.16 e 3.17 relatam toda a faixa de composição das fases em intervalos composicionais de 10%, considerando os dados produzidos pela modelagem efetuada com o *Newmod II*. Em Cananéia, a fração 2-0,2 μm (Figura 3.16) possui fases de composição mais próximas às espécies puras, e com proporções não muito diferentes entre si. Já na fração < 0,2 μm (Figura 3.17) a situação se modifica e há maior quantidade de minerais com composição intermediária, sobretudo entre os extremos de caulinita e esmectita. Isso indica que a fração < 0,2 μm é mais reativa nesse sentido, a mesma tendência observada para os manguezais analisados no capítulo 2.

Figura 3.16 – Distribuição das fases na fração 2-0,2 μ m, para ambos os manguezais estudados, em intervalos de 10% de composição de interessestratificados entre os membros de composição pura (continua)

Figura 3.16 – Distribuição das fases na fração 2-0,2 μm, para ambos os manguezais estudados, em intervalos de 10% de composição de interestratificados entre os membros de composição pura (conclusão)

A situação é oposta em Santa Cruz. Nos dois pontos há clara predominância das fases ricas em caulinita (modelada como K-S com 98-99% de caulinita) em detrimento das demais. Esse padrão se mantém nas duas frações, embora a mais fina também apresente uma pequena quantidade de fases K-S esmectíticas não presentes na fração 2-0,2 μm. Essa pequena quantidade de argilominerais 2:1 em um sistema estuarino onde não há deposição ou retrabalhamento desses componentes previamente formados em ambientes estuarinos, em função do caráter caulinitico dos solos nas áreas fontes de sedimentos (MELO et al., 2001;

2002), indica a formação *in situ* do mineral, provavelmente associada à transformação reversa de caulinita em esmectita.

Figura 3.17 – Distribuição das fases na fração < 0,2 µm, para ambos os manguezais estudados, em intervalos de 10% de composição de interestratificados entre os membros de composição pura (continua)

Figura 3.17 – Distribuição das fases na fração < 0,2 μm, para ambos os manguezais estudados, em intervalos de 10% de composição de interestratificados entre os membros de composição pura (conclusão)

Os únicos argilominerais 2:1 descritos nos solos continentais predominantemente cauliniticos de Santa Cruz são interestratificados K-I, encontrados em quantidades muito pequenas e decorrentes da transformação de mica primária em caulinita nos saprolitos (MELO et al., 2002). Na fração 2-0,2 μm, este mineral foi introduzido na maior parte das modelagens das amostras dos solos de manguezais de Santa Cruz e deve ser também originado dos processos deposicionais, diferentemente das fases K-S de provável origem nos processos de transformação de caulinita em esmectita.

As áreas fontes de sedimentos do manguezal de Cananéia também são predominantemente caulíníticas e com altos teores de gibbsita, mas os solos pouco desenvolvidos das áreas declivosas da Serra do Mar também apresentam em sua composição traços de illita (aluminosa) e vermiculita com hidróxi entre-camada (VHE) (FURIAN et al., 2002). De fato, esses dados são condizentes com a mineralogia dos sedimentos em suspensão coletados no estuário do Rio Iguape por Souza Júnior et al. (2008). Apesar da baixa quantidade destes componentes se depositando, essa taxa pode acelerar o processo de transformação descrito, uma vez que as fases 2:1 já estão presentes no sistema, assim como ocorre no manguezal de Acaraú, mas em escala bem maior (ver capítulo 2). Os VHE devem ser transformados à medida que são depositados nas áreas estuarinas, provavelmente em esmectita férrica ou mesmo ilitizados.

As tendências observadas nas Figuras 3.9 e 3.10, em relação à composição elementar dos cristais analisados por MET-EDS, também são indicativos que as transformações cristaloquímicas graduais descritas ocorrem em ambos os manguezais. Em todos os gráficos, as composições variam linearmente e sem grandes “gaps” composicionais. Entre os cristais predominantemente caulíníticos e os ílíticos, há uma grande faixa composicional, sobretudo nos cristais assinalados como de composição esmectítica, inclusive para elementos como Mg e K, associados ao incremento de carga na camada.

A comparação direta entre ambos os manguezais sugere que as reações de estado-sólido que transformam caulinita em esmectita, e que se caracteriza como uma reação de intemperismo reverso (MACKENZIE; GARRELS, 1966), ocorre em taxas diferentes. As etapas devem ser as mesmas descritas no capítulo 2, uma vez que o intervalo de composição das fases K-S é similar ao descrito para os manguezais de Bragança e Acaraú. Contudo, algum fator geoquímico ou mesmo associado ao ordenamento estrutural dos materiais continentais impede ou retarda a transformação completa no manguezal em Santa Cruz.

3.4.3 Condições geoquímicas e formação dos minerais

Nos dois manguezais a água intersticial é dominada pelas condições de hipersalinidade induzidas pela alta atividade de espécies químicas associadas a cloretos, sulfatos e cátions básicos em solução, provenientes da água do mar. As atividades dos elementos associados à formação dos argilominerais produziram resultados similares em relação à simulação de estabilidade mineral produzida pelo *Phreeqc 3.2.1*: dissolução parcial da caulinita, formação

de grandes quantidades de esmectita férrica e formação de pequenas quantidades de illita. Além disso, a dissolução total de goethita e estabilidade da pirita refletem bem as condições redox predominantes nos solos (OTERO et al., 2006; FERREIRA et al., 2007a).

As simulações geoquímicas devem ser interpretadas com certo cuidado, pois alguns compostos não considerados nas modelagens podem influenciar a estabilidade dos minerais e provavelmente a cinética das reações de transformação, sobretudo complexos organometálicos, cuja formação não foi simulada pelo programa em função da ausência de caracterização experimental acurada das espécies orgânicas em solução. Além do mais, os bancos de dados existentes que incluem as constantes termodinâmicas usadas nas modelagens (K_{ps} e ΔH_r das reações de formação e dissolução dos minerais) não possuem minerais interestratificados de composição complexa, como os que constituem a assembleia de ambos os manguezais. Isso certamente simplifica a interpretação dos dados, embora indique tendências importantes.

As atividades do H_4SiO_4 são bastante diferentes entre os conjuntos de dados, inclusive dentro dos próprios manguezais. Essa variação pode ser estritamente temporal (OVALLE et al., 1990; BAVA; SERALATHAN, 1999; LARA; DITTMAR, 1999) e não verificada neste trabalho em função da ausência de amostragens da água intersticial em estações climáticas diferentes ou mesmo em diferentes regimes de maré. Estas variáveis certamente controlam a atividade das inúmeras espécies químicas em solução. Entretanto, outros fatores podem estar envolvidos na dinâmica das espécies associadas ao silício.

As simulações geoquímicas indicam que as condições da água intersticial são similares em relação à estabilidade das fases (ver item 3.3.8, Tabela 3.9). Entretanto, as taxas de transformação dos minerais, sobretudo da caulinita, podem ser bem diferentes, em função de fatores que serão detalhados logo a seguir. Portanto, a modelagem também tem essa limitação, de desconsiderar a velocidade dos processos de dissolução e precipitação, mesmo em condições mais simples do que as apresentadas neste trabalho.

Uma parte significativa do silício nos ambientes estuarinos está na forma biogênica associada à fauna bentônica, sobretudo diatomáceas e esponjas (MALDONADO et al., 2010), controlando o ciclo biogeoquímico do elemento na interface mar-continente através de processos de dissolução/reprecipitação. O processo de rápida dissolução de corpos silicosos biogênicos em ambientes estuarinos, sobretudo diatomáceas, seguida da neoformação de

argilominerais foi proposta por Michalopoulos e Aller (1995, 2004) e Michalopoulos, Aller e Reeder (2000) no delta do Rio Amazonas. Segundo os autores, a disponibilidade de silício nos fluxos de água doce advindos das áreas extremamente intemperizadas da bacia amazônica não é suficiente para produzir argilominerais autigênicos ricos em K, Fe e Mg. Um grande conjunto de dados evidencia que a formação desses minerais está diretamente associada a essa transformação, até mesmo pela formação de películas de aluminossilicatos nos organismos bentônicos em dissolução.

O manguezal de Santa Cruz se encontra em uma área dominada por sedimentos provenientes de solos altamente intemperizados dominados por caulinita e menores proporções de óxidos de Fe e Al, onde provavelmente o H_4SiO_4 decorrente do intemperismo em solução é baixo, em função de possuírem pequenas quantidades de minerais alteráveis (MELO et al., 2001; 2002). Essa situação é contrastante com o manguezal de Cananéia: embora apenas uma pequena quantidade de minerais 2:1 efetivamente se deposite nos estuários da região, o provável teor de H_4SiO_4 derivado da dissolução dos minerais alteráveis existentes em maior quantidade nos solos desenvolvidos nas áreas declivosas da Serra do Mar deve ser mais elevado. Esse fator pode ter sido determinante, ao longo do tempo, para aumentar a disponibilidade do elemento em solução, acelerando a formação de compostos como os corpos silicosos biogênicos e mesmo os argilominerais 2:1.

Essa diferença na disponibilidade de H_4SiO_4 em solução, provavelmente maior em Cananéia ao longo do estabelecimento do manguezal, deve ainda estar relacionada ao fator tempo. Como descrito anteriormente, no canal de Cananéia, os manguezais começaram a se desenvolver a partir do crescimento da ilha barreira (Ilha Comprida) (GUEDES et al., 2011). No ponto amostrado, os horizontes gleizados mais argilosos e ricos em matéria orgânica que caracterizam os manguezais apresentam idades absolutas de ~900 anos (SOUZA JÚNIOR et al., 2007), enquanto datações em outros manguezais do mesmo sistema estuarino, na Ilha do Cardoso, relatam idades absolutas de até 2.200 anos (PESSENDA et al., 2012). Não existem dados sobre datações radiocarbônicas no manguezal de Santa Cruz, embora seja plausível supor que sua ocupação seja mais recente em função das características geomorfológicas e da vegetação.

Apesar da formação recente do manguezal no ponto CN2 (em termos de idade), deve-se considerar o processo de retrabalhamento dos sedimentos estuarinos no sistema Iguape-Cananéia, onde as remobilizações de sedimentos decorrentes da ação das correntes e marés

certamente transportam minerais da fração argila já previamente formados em manguezais destruídos. Esse processo também pode explicar a existência de uma grande quantidade de minerais 2:1 nesse ponto de formação recente, decorrentes das transformações cristal químicas da caulinita em locais antes ocupados por manguezais.

Nesse sentido, a geomorfologia do estuário, que possui relação direta com o desenvolvimento do manguezal, é um fator que controla indiretamente a composição mineralógica da fração argila. Estuários amplos e sujeitos à influência das correntes de deriva da linha de costa facilitam a distribuição dos minerais já formados e transformados no ambiente, acelerando os processos de transformação propostos e que envolvem argilominerais. Esse é o caso, do sistema estuarino Cananéia-Ribeira do Iguape, como discutido acima. A situação é contrastante com sistemas estuarinos mais fechados e menos desenvolvidos, onde há menor circulação de sedimentos, já que as correntes possuem menor capacidade de remobilizar os sedimentos inicialmente transformados, tal como em Santa Cruz.

O manguezal de Santa Cruz se encontra em uma região do litoral capixaba onde as florestas de manguezais provavelmente se estabeleceram em períodos relativamente mais recentes em relação aos manguezais do sistema estuarino Iguape-Cananéia (MARTIN et al., 1996). Embora não existam datações radiocarbônicas que comprovem esta hipótese, é bastante plausível imaginar que o fator tempo esteja diretamente associado às diferenças entre os dois pontos, fato que retardaria a transformação de caulinita em esmectita em Santa Cruz.

As altas taxas de sedimentação nesse manguezal também devem explicar a alta quantidade de caulinita na área. A proximidade com as falésias dos manguezais em franja (ver Figuras 3.1A, 3.2A e 3.2B) indica que a deposição do material caulínico nos manguezais, desenvolvidos na sua maior parte em franjas ao longo do estuário dos rios Piraquê-Mirim e Piraquê-Açu, o que certamente impossibilita uma transformação rápida dos minerais continentais em argilominerais 2:1 via transformações graduais. Contudo, estudos mais específicos na região devem ser realizados para comprovar essa hipótese, uma vez que não há dados para a verificação do processo local.

3.4.5 Cristalinidade dos materiais continentais

No modelo aqui proposto de transformação da caulinita em esmectita via interestratificados K-S, a presença de defeitos estruturais nas partículas é um fator de grande importância. A caulinita em solos altamente intemperizados normalmente possui altos teores de Fe octaedral, cristais com formas subarredondadas e maiores desordens estruturais. Nos sedimentos e solos do grupo Barreiras, Corrêa et al. (2002) observaram predominância de formas arredondadas e coexistência de caulinita com celas unitárias mono e triclinicas, características associada aos diversos ciclos de intemperismo durante seu desenvolvimento.

Apesar da menor cristalinidade da caulinita dos solos desenvolvidos sobre os sedimentos do grupo Barreiras em relação à caulinita de origem geogênica, os solos pouco desenvolvidos das áreas declivosas apresentam características que sugerem menor ordenamento estrutural para este mineral (MELO et al., 2001, 2002). O tempo mais curto de formação, a maior presença de matéria orgânica e a interestratificação com minerais do grupo da mica são fatores que condicionariam este menor ordenamento estrutural do mineral nesses solos, comumente encontrados nas áreas adjacentes ao manguezal de Cananéia. Esta situação é bastante diferente das áreas próximas ao manguezal de Santa Cruz.

Esse fator certamente influencia as reações de transformação reversa para esmectita. A dissolução parcial, favorecida nas bordas dos cristais e zonas de maiores defeitos estruturais (HUERTAS; CHOU; WOLLAST, 1998, 1999), mais comum na caulinita pedogênica dos Cambissolos e Neossolos Litólicos que predominam na Serra do Mar, é então favorecida na caulinita formada nessas condições, fato condizente com a maior alteração do mineral no manguezal de Cananéia verificada por todas as técnicas. A situação distinta encontrada no manguezal de Santa Cruz certamente favorece a redução das taxas de transformação.

Os dados de decomposição dos picos 060 e de termogravimetria indicam a manutenção clara das propriedades associadas ao maior ordenamento estrutural da fase K-S mais caulínica em Santa Cruz. Há uma correlação negativa significativa ($R^2 = 0,81$) entre a largura dos picos 060 considerados como pertencentes à caulinita após a decomposição e a quantidade total de camadas de caulinita calculadas pelo *Newmod II*, indicando que a presença das altas quantidades do mineral está associada à manutenção de seu ordenamento estrutural (Figura 3.18). O grupo que possui as maiores quantidades do mineral é facilmente distinguido na parte final do gráfico e está associado às amostras do manguezal de Santa

Cruz, sendo justamente as que possuem os picos com menores larguras, fato que pode ser associado à maior ordenação estrutural e menor influência das camadas de esmectita (DUDEK, CUADROS, FIORE et al., 2006).

Figura 3.18 – Correlação entre os teores de caulinita calculados pelo *Newmod II* e a largura dos picos 060 decorrentes do procedimento de decomposição. A forte correlação negativa sugere que o maior ordenamento estrutural das fases está diretamente associado à sua manutenção nos solos dos manguezais estudados. O grupo de amostras na parte final do gráfico, com maiores proporções de caulinita, estão associadas ao manguezal de Santa Cruz

Os dados de FTIR, sobretudo para na região do estiramento dos grupos OH (3400-3800 cm^{-1} , ver Figura 3.11), corroboram para esta hipótese. Nas amostras de Santa Cruz, as maiores intensidades e melhor resolução dos picos a 3700 cm^{-1} (vibrações dos grupos AlAlOH octaédrais) têm relação direta com a manutenção de grandes quantidades de caulinita com maior ordenamento estrutural nas amostras (CUADROS; DUDEK, 2006). Esse fato é contrastante com os espectros de baixas resolução e intensidades produzidos pelas amostras de Cananéia, onde os valores de N_{med} e N_{max} introduzidos para a simulação das fases K-S mais caulíníticas (Tabelas 3.2 e 3.3) são baixos e há grande número de espécies K-S ricas em esmectita. A ausência de características associadas à maior cristalinidade das fases caulíníticas em Cananéia é, portanto, igualmente evidente nos espectros.

3.5 Conclusão

A caracterização estrutural realizada neste trabalho, baseada em diversas técnicas, demonstrou diferenças significativas entre o manguezal formado no litoral dominado pelas

falésias do grupo Barreiras e o manguezal desenvolvido no estuário de Cananéia, representante das condições geológicas da costa sudeste e parte da costa da região sul do Brasil. Grandes quantidades de argilominerais interestratificados com composição complexa foram identificadas, com certa similaridade ao que foi descrito no segundo capítulo

Os dois manguezais estudados apresentaram composições mineralógicas bastante distintas, sobretudo em relação à quantidade da fase K-S mais caulínítica, maior no manguezal de Santa Cruz. Apesar disso, diversas fases interestratificadas envolvendo caulinita e argilominerais 2:1 ricos em Fe octaedral também ocorrem neste manguezal, embora suas quantidades sejam bem inferiores aos observados no manguezal de Cananéia. A grande diversidade de fases K-S e as condições geoquímicas simuladas através da análise química e modelagem da atividade das principais espécies iônicas em solução sugere que o processo de transformação da caulinita em esmectita via interestratificados K-S, seguido da ilitização das fases esmectíticas ocorre nos dois locais de estudo, de modo similar ao que foi observado nos manguezais estudados no capítulo 2.

As diferenças mineralógicas observadas entre os dois manguezais devem ter origem em diversos aspectos. Primeiramente, na taxa de sedimentação elevada do manguezal de Santa Cruz, combinada ao provável estabelecimento recente deste manguezal quando comparado ao de Cananéia, desenvolvido desde a formação da Ilha Comprida, há mais de 5.000 anos antes do presente, com um aporte maior de argilominerais formados no estuário e adicionados ao solo do manguezal por retrabalhamento sucessivo de sedimentos por correntes de maré no canal de Cananéia, em condição geomorfológica mais favorável a este processo. A liberação de Si, provavelmente maior nos solos menos desenvolvidos das regiões de encostas da Serra do Mar, provavelmente é superior no sistema Iguape-Cananéia, fato que pode ter acelerado a formação de corpos silicosos biogênicos que disponibilizam Si para a formação de argilominerais após sua dissolução nos estuários (MICHALOPOULOS; ALLER, 2004).

Maior ordenamento da fase K-S mais caulínítica foi observada nas amostras do manguezal de Santa Cruz. Esse atributo, estritamente associado ao material de origem, deve controlar a taxa de transformação da caulinita depositada, reduzindo a quantidade de fases K-S esmectíticas. A caulinita formada nos sedimentos do grupo Barreiras, menos desordenada do que a caulinita formada nos solos menos desenvolvidos e com maiores teores de carbono orgânico da costa granítica, certamente controla essa taxa de alteração, proposta como principal mecanismo de transformação mineral nos solos de manguezais.

Referências

- ANDRADE, G.R.P.; AZEVEDO, A.C.; CUADROS, J.; SOUZA, V.S. JR., FURQUIM, S.A.C.; KIYOHARA, P.K., VIDAL-TORRADO, P. Transformation of kaolinite into smectite and Fe-illite in Brazilian mangrove soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 78, p. 655-672, 2014.
- BAVA, K.A.; SERALATHAN, P. Interstitial water and hydrochemistry of mangrove forest and adjoining water system, south west coast of India. **Environmental Geology**, New York, v. 38, p. 47-52, 1999.
- BEHLING, H.; COSTA, M.L. Mineralogy, geochemistry and palynology of modern and late Tertiary mangrove deposits in the Barreiras Formation os 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.
- 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.
- CORRÊA, M.M.; KER, J.C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F.; CURI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos de ambientes costeiros, Amazônia e Recôncavo baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1857-1872, 2008.
- CUADROS, J.; DUDEK, T. FTIR investigation of the evolution of the octahedral sheet of kaolinite-smectite with progressive kaolinization. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 54, p. 1-11, 2006.
- CUADROS, J.; MICHALSKI, J.R.; DEKOV, V.; BISHOP, J.; FIORE, S.; DARBY DYAR, M. Crystal-chemistry of interstratified Mg/Fe-clay minerals from seafloor hydrothermal sites. **Chemical Geology**, London, v. 360/361, p. 142-158, 2013.
- DEOCAMPO, D.M.; CUADROS, J.; WING-DUDEK, T.; OLIVES, J.; AMOURIC, M. Saline lake diagenesis as revealed by coupled mineralogy and geochemistry of multiple ultrafine clay phases: Pliocene Olduvai Gorge, Tanzania. **American Journal of Science**, Yale, v. 309, p. 834-868, 2009.
- DRITS, V.A.; BESSON, G.; MULLER, F. An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 43, p. 718-731, 1995.

DUDEK, T.; CUADROS, J.; FIORE, S. Interstratified kaolinite-smectite: nature of the layers and mechanism of smectite kaolinization. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 91, p. 159-170, 2006.

ESSINGTON, M.E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 534 p.

ESTADOS UNIDOS. United States Department of Agriculture. **Keys to soil taxonomy**. 11th ed. Washington: Natural Resources Conservation Service, 2010. 333 p.

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.

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.

GRACE, V.B.; MAS-PLA, J.; NOVAIS, T.O.; SACCHI, E.; ZUPPI, G.M. Hydrological mixing and geochemical process characterization in an estuarine/mangrove system using environmental tracers in Babitonga Bay, (Santa Catarina, Brazil). **Continental Shelf Research**, Amsterdam, v. 28, p. 682-695, 2008.

GUEDES, C.C.F.; GIANNINI, P.C.F.; SAWAKUCHI, A.O.; DEWITTT, R.; NASCIMENTO, D.R. JR.; AGUIAR, V.A.P.; ROSSI, M.G. Determination of controls on Holocene barrier progradation through application of OSL data: the Ilha Comprida Barrier example, Southeastern Brazil. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 285, p. 1-16, 2011.

HUERTAS, F.J.; CHOU, L.; WOLLAST, R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part I. Surface speciation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 62, p.417-431, 1998.

_____. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: kinetic study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 63, p. 3261-3275, 1999.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: IPT, 1981. 184 p.

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

LARA, R.J.; DITTMAR, T. Nutrient dynamics in a mangrove creek (North Brazil) during the dry season. **Mangroves and Saltmarshes**, Amsterdam, v. 3, p. 185-195, 1999.

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

MACKENZIE, F.T.; GARRELS, R.M. Chemical mass balance of between rivers and oceans. **American Journal of Science**, Yale, v. 264, p. 507-527, 1966.

MACKENZIE, R.C. **The differential thermal analysis of clays**. London: Oxford Press; Mineralogical Society, 1957. 456 p.

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

MADEJOVÁ, J.; KECKES, J.; PÁLKOVÁ, H.; KOMADEL, P. Identification of components in smectite/kaolinite mixtures. **Clay Minerals**, London, v. 37, p. 377-388, 2002.

MALDONADO, M.; RIESGO, A.; BUCCI, A.; RÜTZLER, K. Revisiting silicon budgets at a tropical continental shelf: Silica standing stocks in sponges surpass those in diatoms. **Limnology and Oceanography**, Washington, v. 55, p. 2001-2010, 2010.

MARIUS, C; ARCHANJO, D.; LARQUE, P. Les sols de mangroves de la baie de Vitoria (Brasil). **Cahiers ORSTOM, Serie Pedologique**, 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, 1996.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M. Iron oxide removal from soils and clay by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 7, p. 317-327, 1960.

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.

MICHALOPOULOS, P.; ALLER, R.C. Rapid clay formation in Amazon delta sediments: reverse weathering and oceanic elemental cycles. **Science**, Washington, v. 270, p. 614-617, 1995.

_____. 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.

MICHALOPOULOS, P; ALLER, R.C.; REEDER, R.J. Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds. **Geology**, Boulder, v. 28, p. 1095-1098.

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.

- MULLER, F.; DRITS, V.; PLANÇON, A.; ROBERT, J.L. Structural transformation of 2:1 dioctahedral layer silicates during dehydroxylation-rehydroxylation reactions. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 48, p. 572-585, 2000.
- NEWMAN, A.C.D.; BROWN, G. The chemical constitution of clays. In: NEWMAN, A.C.D. (Ed.). **Chemistry of clays and clay minerals**. London: Longman Science and Technology, 1987. chap. 1, p. 1-128. (Mineralogical Society Monography, 6).
- 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).
- OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O.; HUERTA-DÍAZ, M.A.; PARTITI, C.S.M.; SOUZA, V.S. Jr.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia – SP, Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 148, p. 318-335, 2009.
- OVALLE, A.R.C.; REZENDE, R.C.; LACERDA, L.C.; SILVA, C.A.R. Factors affecting the hydrochemistry of a mangrove Tidal Creek, Sepetiba Bay, Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Hull, v. 31, p. 639-650, 1990.
- PESSENDA, L.C.R.; VIDOTTO, E.; OLIVEIRA, P.E.; BUSO, A.O. JR.; COHEN, M.C.L.; ROSSETI, D.F.; RICARDI-BRANCO, F.; BENDASSOLLI, J.A. Late Quaternary vegetation and coastal environmental changes at Ilha do Cardoso mangrove, southeastern Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v. 363/364, p. 57-68, 2012.
- REYNOLDS, R.C. JR.; REYNOLDS, R.C. III. **NEWMOD II, a computer program for the calculation of the basal diffraction intensities of mixed-layered clay mineral**. Hanover: R.C. Reynolds, 1996.
- 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.
- 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.
- 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.
- _____. Smectite in mangrove soils of the state of São Paulo. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 67, p. 47-52, 2010.

VAN DER PLUIJM, B.A.; LEE, J.H.; PEACOR, D.R. Analytical electron microscopy and the problem of potassium diffusion. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 36, p. 498-504, 1988.

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.

WEAVER, C.E.; POLLARD, L.D. **The chemistry of clay minerals**. New York: Elsevier, 1973. 213 p. (Developments in Sedimentology, 15).

4 CONCLUSÃO

As informações obtidas neste trabalho têm grandes implicações para a compreensão sobre o funcionamento dos manguezais como ecossistema e dos processos de gênese de seus solos. Informações inéditas a respeito da composição da assembleia mineralógica dos solos desse ambiente revelam grande complexidade que não havia sido detectada nos diversos trabalhos que caracterizaram as frações $< 2 \mu\text{m}$ dos solos de manguezais.

Em todos os manguezais estudados, cujas condições climáticas, geológicas e oceanográficas são bastante distintas entre si, há presença de uma assembleia mineralógica bastante diversificada nas frações $2-0,2 \mu\text{m}$ e $< 0,2 \mu\text{m}$, apesar das proporções dos minerais serem bastante diferentes entre os pontos e mesmo entre as frações de tamanho estudadas. Os filossilicatos interestratificados R0 são dominantes, sobretudo na fração mais fina. As fases de composição K-S são, sem dúvida, as mais notáveis em termos de complexidade e se apresentam em uma faixa de composição que sugere transformações cristal químicas no sentido da caulinita (herdada do continente) para esmectita férrica. Essa reação ocorre via interestratificação.

As condições geoquímicas observadas em todos os manguezais, que inclusive foi objeto de modelagem no capítulo 3, sugerem que as altas forças iônicas decorrentes da alta quantidade de espécies químicas associadas a cloretos, cátions básicos, silício, ferro e enxofre favorecem a dissolução parcial da caulinita e a formação gradual de argilominerais 2:1. Nesse sentido, este trabalho propõe que esse conjunto de reações pode ser enquadrado em um primeiro momento como dissoluções pontuais nos cristais seguidas de sobrecrecimento. Posteriormente, ocorrem transformações de estado-sólido, com rearranjo e difusão de átomos pela estrutura, sem ruptura de grandes volumes dos cristais (CUADROS, 2012). Essas transformações não envolvem dissoluções completas das partículas minerais seguida de precipitações dos produtos em solução, mas modificações estruturais pontuais na estrutura dos minerais, que seriam parcialmente dissolvidos (em zonas de maiores defeitos estruturais e nas bordas) e gradualmente transformados em outro tipo de estrutura.

As transformações aqui propostas envolvem, sobretudo, a retirada de cátions da solução do solo, uma vez que uma estrutura 1:1 está se transformando gradualmente em 2:1 através da adição de uma lâmina tetraedral rica em Si além de transformações octaedrais. Deve haver, portanto, consumo de Si, Fe, K, possivelmente NH_4^+ e Mg, além de outros elementos que

podem ser adsorvidos na entrecamada dos argilominerais 2:1 (Ca, Na, metais de transição etc.). Cátions básicos advindos da água do mar, cujos teores são extremamente elevados na água intersticial extraída, certamente têm seus balanços pouco influenciados pelo processo, devido ao aporte diário elevado decorrente da ação das marés.

Diferentemente do que ocorre nas espécies mineralógicas relacionadas a sulfetos e óxidos de Fe, propensas à rápida dissolução/precipitação em função oxidação ou redução decorrente das variações do estado redox do solo (OTERO et al., 2006; FERREIRA et al., 2007a; OTERO et al., 2009; NÖEL et al., 2013), as modificações nos argilominerais associadas estão relacionadas a modificações estruturais pontuais. Parte do processo final de ilitização envolve a redução do Fe^{3+} octaedral, provavelmente por ação microbiana (LIU et al., 2012; KOO et al., 2014), conforme mostram os dados de espectroscopia Mössbauer do capítulo 3. Há, em médio prazo, incorporação do elemento na estrutura dos argilominerais à medida que as transformações progridem.

O Si é provavelmente o elemento que mais é influenciado pelas transformações envolvendo os argilominerais. As altas concentrações do elemento observadas na água intersticial são provavelmente favorecidas pela dissolução das estruturas biogênicas presentes em diatomáceas e esponjas (MALDONADO et al., 2010) e posteriormente absorvidas durante a formação dos minerais 2:1 (MICHALOPOULOS; ALLER; REEDER, 2000; MICHALOPOULOS; ALLER, 2004). As reações de intemperismo reverso nos estuários tropicais influenciam, portanto, a dinâmica do elemento na interface entre os ecossistemas marinhos e continentais, em um processo que é provavelmente mais rápido que a própria dissolução dos minerais primários e secundários, via intemperismo (MICHALOPOULOS; ALLER, 1995).

Os processos descritos são de fundamental importância para a dinâmica ecológica dos ecossistemas costeiros adjacentes ao manguezal. As reações associadas às transformações dos argilominerais incorporam grandes quantidades de Fe e Si, afetando em longo prazo a produtividade dos ecossistemas próximos aos manguezais, através da incorporação parcialmente irreversível na estrutura dos minerais. Futuros estudos devem ser realizados para verificar, quantitativamente, a extensão desses processos nas áreas costeiras tropicais.

O conjunto de transformações descritas nesse trabalho se enquadra nos processos gerais pedogenéticos que já haviam sido previamente apresentados por Ferreira et al. (2007a), de

diferentes maneiras. Embora dominados por processos inorgânicos, as reações envolvendo os argilominerais possuem relação direta ou indireta com a atuação dos organismos presentes no ambiente. As adições, decorrentes da sedimentação proveniente das áreas continentais adjacentes e dos sedimentos retrabalhados nos próprios estuários, se misturam às transformações como processos pedogenéticos gerais (SIMONSON, 1959) associados aos argilominerais.

Esses processos, embora essencialmente inorgânicos, são provavelmente influenciados pela ação dos organismos, não apenas na disposição vertical dos sedimentos (FERREIRA et al., 2007b; STIEGLITZ; CLARK; HANCOCK, 2013), mas na provável disponibilidade do Si para as transformações via dissolução de organismos bentônicos (MICHALOPOULOS; ALLER, 1995, 2004) e na redução microbiana do Fe octaedral dos argilominerais durante as transformações cristaloquímicas aqui propostas.

Referências

CUADROS, J. Clay crystal-chemical adaptability and transformation mechanisms. **Clay Minerals**, London, v. 47, p. 147-164, 2012.

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.

KOO, T.N.; JANG, Y.N.; KOGURE, T.; KIM, J.H.; PARK, B.C.; SUNWOO, D.; KIM, J.W. Structural and chemical modification of nontronite associated with microbial Fe(III) reduction: Indicator of “illitization”. **Chemical Geology**, London, v. 377, p. 87-95, 2014.

LIU, D.; DONG, H.; BISHOP, M.E.; ZHANG, J.; WANG, H.; XIE, S.; WANG, S.; HUANG, L.; EBERLS, D.D. Microbial reduction of structural iron in interstratified illite-smectite minerals by sulphate bacterium. **Geobiology**, Malden, v. 10, p. 150-162, 2012.

MALDONADO, M.; RIESGO, A.; BUCCI, A.; RÜTZLER, K. Revisiting silicon budgets at a tropical continental shelf: silica standing stocks in sponges surpass those in diatoms. **Limnology and Oceanography**, Washington, v. 55, p. 2001-2010, 2010.

MICHALOPOULOS, P.; ALLER, R.C. Rapid clay formation in Amazon Delta sediments: reverse weathering and oceanic elemental cycles. **Science**, v. 270, p. 614-617, 1995.

_____. 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.

MICHALOPOULOS, P.; ALLER, R.C.; REEDER, R.J. Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds. **Geology**, Boulder, v. 28, p. 1095-1098.

NÖEL, V.; MARCHAND, C.; JUILLOT, F.; ONA-NGUEMA, G.; VIOLLIER, O.; MARAKOVIC, G.; OLIVI, L.; DELBES, L.; GELEBART, F.; MORIN, G. EXAFS analysis of iron cycle in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 136, p. 211-228, 2013.

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, p. 2171-2186, 2006.

OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O.; HUERTA-DÍAZ, M.A.; PARTITI, C.S.M.; SOUZA, V.S. JR.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia – SP, Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 148, p. 318-335, 2009.

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

ANEXO

Figura 1 – Exemplos de padrões orientados glicolados modelados com o ClaySIM para as frações 2-0,2 μm e < 0,2 μm, em amostras do manguezal de Bragança. A linha alaranjada representa o padrão experimental. As linhas coloridas representam as fases individuais inseridas no procedimento e a linha vermelha, mais grossa, o padrão calculado resultante

Figura 2 – Exemplos de padrões orientados glicolados modelados com o ClaySIM para as frações 2-0,2 μm e < 0,2 μm , em amostras do manguezal de Acaraú. A linha alaranjada representa o padrão experimental. As linhas coloridas representam as fases individuais inseridas no procedimento e a linha vermelha, mais grossa, o padrão calculado resultante

Figura 3 – Exemplos de padrões orientados glicolados modelados com o ClaySIM para as frações 2-0,2 μm e < 0,2 μm, em amostras do manguezal de Santa Cruz. A linha alaranjada representa o padrão experimental. As linhas coloridas representam as fases individuais inseridas no procedimento e a linha vermelha, mais grossa, o padrão calculado resultante

Tabela 1 – Atributos físicos e químicos de amostras coletadas em pontos próximos aos amostrados nos quatro manguezais estudados neste trabalho. Estes dados são derivados de Andrade et al. (2014), para amostras semelhantes às utilizadas nos capítulos 2 e 3. Teores de areia, silte e argila determinados pelo método da pipeta; CE – condutividade elétrica determinada após extração de água intersticial em pasta saturada; COT – carbono orgânico total, determinado pelo método de Walkley-Black, via oxidação úmida por dicromato de potássio; $H^+ + Al^{3+}$ extraído em acetato de cálcio, pH 7; Na^+ e K^+ extraídos em solução ácida Mehlich 1; Ca^{2+} e Mg^{2+} extraídos com resina trocadora de íons; CTC – capacidade de troca de cátions, calculada indiretamente pela soma dos valores atribuídos aos cátions determinados separadamente

	areia	silte	argila	CE	COT	$H^+ + Al^{3+}$	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	CTC
		g.kg ⁻¹		dS.m ⁻¹	g.kg ⁻¹			mmol.kg ⁻¹			
BR1_0-30	391.0	486.2	122.8	20.7	59.9	10.8	60.0	2.1	3.0	60.0	135.9
BR1_60-80	238.5	366.9	394.6	21.1	58.4	30.0	74.0	2.7	4.0	60.0	170.6
AC1_0-30	486.8	119.6	393.6	19.1	61.5	27.5	48.0	2.3	3.7	60.0	141.4
AC1_60-80	752.8	12.0	235.2	29.9	63.0	26.0	23.0	1.1	2.4	18.0	70.5
SC1_0-30	168.0	406.4	425.6	31.2	184.5	130.9	132.5	0.9	12.2	30.0	306.5
SC1_60-80	202.0	458.8	339.2	37.2	159.9	7.9	190.0	2.0	3.8	23.0	226.6
CN1_0-30	665.6	131.2	203.2	21.5	54.3	43.6	29.0	1.1	4.2	21.0	98.9
CN1_60-80	777.2	56.4	166.4	30.0	38.3	48.3	18.0	0.5	2.5	13.0	82.3

Tabela 2 - Dados dos picos individuais resultantes da decomposição dos padrões de DRX não-orientados na região 06,33, realizada com o programa *GRAMS/Galactica 3.2*, para a fração 2-0,2 μm (inclui amostras dos capítulos 2 e 3)

	quartzo				2:1 trioct.				dioct. Fe-esmectita				dioct. 2:1				Caulinita			
	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	Área	LMA	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	Área	LMA	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	Área	LMA	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	Área	LMA	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	Área	LMA
BR1_0-5	59,962	1,543	25,248	0,432	60,345	1,534	16,285	0,551	60,898	1,521	3,139	0,402	61,718	1,503	55,394	0,772	62,316	1,490	76,311	0,512
BR1_20-30	60,059	1,540	24,292	0,509	60,492	1,530	8,472	0,454	60,934	1,520	2,852	0,394	61,788	1,501	45,492	0,822	62,369	1,489	60,737	0,557
BR1_60-80	60,069	1,540	32,918	0,476	60,479	1,531	9,278	0,379	60,973	1,520	7,999	0,600	61,772	1,502	44,572	0,652	62,372	1,489	81,790	0,511
BR2_0-5	60,013	1,542	19,080	0,347	60,332	1,534	9,423	0,431					61,757	1,502	21,872	0,580	62,350	1,489	48,660	0,477
BR2_20-30	60,046	1,541	20,327	0,345	60,400	1,533	17,323	0,543	61,154	1,515	12,141	0,833	61,785	1,502	23,585	0,549	62,384	1,489	52,135	0,495
BR2_60-80	59,991	1,542	0,480	0,480	60,572	1,529	14,288	0,521	60,843	1,522	6,200	0,504	61,772	1,502	42,961	0,887	62,368	1,489	47,236	0,509
AC1_0-5	59,889	1,544	36,927	0,528	60,150	1,538	36,478	0,488	60,750	1,525	19,520	0,547	61,358	1,511	19,981	0,595	61,933	1,498	40,615	0,665
AC1_20-30	60,014	1,542	55,322	0,423	60,288	1,535	28,351	0,495	60,840	1,523	20,342	0,463	61,366	1,511	19,338	0,505	61,924	1,498	53,078	0,713
AC1_60-80	60,052	1,541	58,391	0,696	60,216	1,537	22,004	0,393	60,929	1,521	28,074	0,645	61,500	1,508	20,970	0,502	62,041	1,496	58,045	0,678
AC2_20-30	60,073	1,540	26,129	0,665	60,330	1,534	15,190	0,515	60,935	1,520	12,234	0,700	61,649	1,504	16,426	0,789	62,166	1,493	21,128	0,712
AC2_60-80	60,038	1,541	23,146	0,430	60,400	1,533	19,283	0,621	60,957	1,520	2,868	0,376	61,801	1,501	56,144	0,789	62,392	1,488	71,969	0,513
CN1_0-5	60,082	1,540	20,295	0,439	60,440	1,532	8,686	0,524	60,950	1,520	11,385	0,643	61,767	1,502	45,910	0,681	62,399	1,488	48,459	0,611
CN1_20-30	60,013	1,542	21,815	0,451	60,384	1,533	6,466	0,422	60,853	1,522	12,174	0,659	61,687	1,504	56,156	0,700	62,322	1,490	57,189	0,629
CN1_60-80	60,060	1,540	12,389	0,356	60,370	1,533	16,225	0,626	61,016	1,519	8,632	0,585	61,751	1,502	60,362	0,684	62,375	1,489	62,460	0,623
CN2_60-80	60,007	1,542	17,178	0,409	60,318	1,534	8,123	0,583	60,891	1,521	11,296	0,784	61,681	1,504	29,426	0,676	62,333	1,490	37,589	0,687
SC1_0-5	59,958	1,543	22,632	0,523	60,340	1,534	17,563	0,487					61,748	1,502	6,378	0,343	62,284	1,491	117,842	0,514
SC1_20-30	59,988	1,542	8,564	0,613	60,342	1,534	5,193	0,532					61,680	1,504	1,353	0,335	62,274	1,491	41,419	0,605
SC1_60-80	59,970	1,543	14,807	0,477	60,309	1,535	22,639	0,555					61,762	1,502	7,785	0,377	62,302	1,490	117,251	0,509
SC2_0-5	59,952	1,543	27,786	0,591	60,353	1,534	16,684	0,504					61,765	1,502	5,163	0,316	62,286	1,491	116,452	0,506
SC2_20-30	59,976	1,542	20,927	0,591	60,337	1,534	12,793	0,500					61,725	1,503	4,152	0,338	62,251	1,491	94,440	0,533
SC2_60-80	59,902	1,544	14,986	0,477	60,285	1,535	26,703	0,566					61,754	1,502	5,445	0,328	62,292	1,491	112,690	0,517

Tabela 3 - Dados dos picos individuais resultantes da decomposição dos padrões de DRX não-orientados na região 06,33, realizada com o programa *GRAMS/Galactica 3.2*, para a fração 2-0,2 μm (inclui amostras dos capítulos 2 e 3)

	quartzo				2:1 trioct.				dioct. 2:1				caulinita			
	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	Área	LMA	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	Área	LMA	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	Área	LMA	$^{\circ}2\theta$	d (Å)	Área	LMA
BR1_0-5					60,339	1,534	7,184	1,000	61,636	1,505	84,570	1,000	62,233	1,492	49,059	0,559
BR1_20-30					60,592	1,528	2,550	0,629	61,946	1,498	84,079	1,000	62,540	1,485	52,070	0,597
BR1_60-80					60,482	1,531	8,018	1,000	61,688	1,504	92,430	0,906	62,313	1,490	75,974	0,607
BR2_0-5					60,379	1,533	6,002	1,000	61,652	1,504	70,457	1,000	62,274	1,491	43,078	0,577
BR2_20-30					60,344	1,534	5,503	1,000	61,666	1,504	72,162	1,000	62,276	1,491	44,772	0,577
BR2_60-80					60,731	1,525	9,949	1,000	61,770	1,502	87,944	1,000	62,426	1,488	64,126	0,614
AC1_0-5					60,553	1,529	18,999	0,706	61,598	1,506	63,331	0,900	62,357	1,489	87,617	0,688
AC1_20-30					60,192	1,537	15,282	0,558	61,307	1,512	77,031	0,997	62,026	1,496	83,389	0,646
AC1_60-80					60,494	1,530	10,927	0,560	61,692	1,504	68,023	1,000	62,365	1,489	64,677	0,629
AC2_20-30					60,449	1,531	6,002	0,625	61,606	1,505	33,664	1,000	62,297	1,490	42,587	0,712
AC2_60-80					60,414	1,532	12,041	0,705	61,737	1,503	65,572	1,000	62,348	1,489	74,029	0,618
CN1_0-5					60,398	1,533	6,272	1,000	61,721	1,503	58,310	1,000	62,449	1,487	39,180	0,746
CN1_20-30					60,535	1,529	13,843	1,000	61,588	1,506	83,246	0,972	62,308	1,490	59,154	0,760
CN2_60-80					60,419	1,532	11,986	1,000	61,519	1,507	69,061	0,935	62,240	1,492	63,891	0,855
SC1_0-5	60,026	1,541	16,073	0,706	60,468	1,531	4,870	0,526	61,833	1,500	6,199	0,368	62,399	1,488	127,094	0,524
SC1_20-30	59,951	1,543	6,925	0,639	60,364	1,533	2,629	0,461	61,689	1,504	3,164	0,384	62,313	1,490	80,768	0,577
SC1_60-80	59,995	1,542	12,884	0,592	60,417	1,532	3,130	0,351	61,707	1,503	8,213	0,428	62,293	1,490	128,685	0,513
SC2_0-5	59,922	1,544	2,625	0,309	60,281	1,535	8,369	0,592	61,800	1,501	3,217	0,365	62,368	1,489	93,073	0,552
SC2_20-30	59,976	1,542	5,548	0,347	60,331	1,534	11,749	0,511	61,851	1,500	5,754	0,318	62,383	1,489	143,964	0,497
SC2_60-80	59,900	1,544	6,244	0,434	60,299	1,535	8,804	0,553	61,726	1,503	4,008	0,358	62,310	1,490	115,553	0,526

Tabela 4 - Dados dos picos individuais resultantes da decomposição de DTG, realizada com o programa *GRAMS/Galactica 3.2*, para amostras selecionadas do capítulo 2. Cada pico corresponde a um evento de desidroxilação observado nas amostras

	ilita #1			caulinita #1			caulinita #2			K-S (intermed.)			esmectita/ilita/I-S #1			esmectita/ilita/I-S #2		
	Temp.	Área	LMA	Temp.	Área	LMA	Temp.	Área	LMA	Temp.	Área	LMA	Temp.	Área	LMA	Temp.	Área	LMA
2-0,2 μm																		
BR2_0-5	364,5	0,055	63,31	425,6	0,157	79,53	490,3	0,710	74,89	540,4	0,167	84,97	599,3	0,037	60,80	650,0	0,060	81,75
AC1_0-5	289,70	0,245	90,06	356,25	0,254	80,67	442,75	0,884	94,86	533,8	0,306	94,22	595,1	0,137	75,85	658,4	0,209	92,14
< 0,2 μm																		
BR1_0-5	331,9	0,094	90,97	429,2	0,405	104,40	476,4	0,545	66,13	551,0	0,082	67,98	602,5	0,028	43,57	660,00	0,036	76,08
BR1_60-80	348,0	0,967	83,66	421,24	0,271	74,34	474,8	0,655	74,34	559,7	0,107	78,86	612,4	0,016	54,37	647,87	0,039	75,95
BR2_0-5	367,5	0,101	88,62	447,4	0,318	92,24	491,0	0,453	64,39	548,0	0,128	86,06				640,0	0,506	94,98
AC1_0-5	329,6	0,021	102,05	415,34	0,046	87,88	462,86	0,067	54,86	534,8	0,019	80,00	603,1	0,008	59,95	666,6	0,012	86,46
AC1_60-80	316,8	0,165	108,83	404,3	0,336	90,51	436,09	0,667	61,46	547,7	0,116	61,46	608,3	0,020	29,05	651,6	0,027	58,95
AC2_0-5	336,9	0,118	92,17	425,3	0,431	91,15	467,8	0,578	60,03	537,3	0,138	74,39	591,6	0,044	50,33	633,7	0,064	67,49
AC2_60-80	366,67	0,182	81,16	415,7	0,209	47,68	463,3	0,740	56,46	540,0	0,140	78,51	599,8	0,025	46,86	633,5	0,048	77,83